Synthese, Strukturchemie und Leitfähigkeitsmessungen neuer Natriumionenleiter

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

Vorgelegt von

Christian Klimas

aus

Offenbach am Main

2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2017 bis Februar 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 16.07.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 12.08.2020

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Rainer Müller

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

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

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

Danksagung

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich ganz herzlich bei den folgenden Personen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, den Freiraum bezüglich der Themenwahl, die fachlichen Diskussionen und zahlreichen freundschaftlichen Gespräche auch außerhalb des Arbeitsalltags. Auch möchte ich mich für die frühe Unterstützung noch vor der Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich für die interessanten, wissenschaftlichen und auch freundschaftlichen Diskussionen. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten bedanken.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die gute Zusammenarbeit bezüglich der Praktikumsbetreuung, die Unterstützung in allen Angelegenheiten rund um die Pulverdiffraktometrie, sowie für die freundschaftlichen Gespräche.

Herrn Dr. Florian Pielnhofer für seine Unterstützung in theoretischen Fragestellungen, den hilfreichen wissenschaftlichen Austausch und die freundschaftlichen Gespräche. Auch möchte ich mich für die vielen durchgeführten DFT-Rechnungen bedanken.

Frau Bianca Frömel und Frau Katharina Trögl für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten und die vielen freundschaftlichen Gespräche bei den Kaffeepausen.

Frau Dr. Martina Andratschke für die Unterstützung im Bereich der Pulverdiffraktometrie und die zahlreichen netten Unterhaltungen.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner und Frau Dr. Stefanie Gärtner, sowie den Mitarbeitern der ZA-Xray der Universität Regensburg für die gute Zusammenarbeit bei der Organisation der Messzeit am Einkristalldiffraktometer.

Herrn Dr. Martin Piesch und Frau Claudia Göschl für die Durchführung der nasschemischen Synthesen unter Schutzgasatmosphäre und die vielen freundschaftlichen Gespräche.

Herrn Florian Truksa für seine große Hilfsbereitschaft und seine Unterstützung bei den vielen verschiedenen Problemstellungen.

Frau Ulrike Schießl für die Durchführung der thermischen Analysen und die vielen freundschaftlichen Unterhaltungen.

Frau Freya von Krziwanek für die herausragende Zusammenarbeit in den Studentenpraktika, die aufmunternden Gespräche, die große Hilfsbereitschaft bei der Organisation der Experimentalvorlesung und ihr stets offenes Ohr.

Herrn Dr. Sebastian Huber, Herrn Dr. Constantin Pompe und Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker für ihre großartige Betreuung während meiner gesamten Bachelorzeit, die

Einweisung in die Bedienung der Impedanzanlage und Gloveboxen, die Einführung in die Einkristallstrukturanalyse und die vielen, hilfreichen Ratschläge bei sämtlichen Problemen.

Frau Dr. Claudia De Giorgi für ihre tatkräftige Unterstützung bei allen praktischen Angelegenheiten, ihre Hilfestellung rund um die Impedanzspektroskopie und Gloveboxen, die vielen freundschaftlichen Gespräche, ihr stets offenes Ohr und die überragende Laborkameradschaft.

Herrn Christoph Meier für sein überragendes Organisationstalent hinsichtlich unserer Ausflüge und Urlaube, für die vielen anregenden Gespräche, die großartige Zusammenarbeit und tolle Freundschaft.

Herrn Maximilian Sehr, Herrn Florian Wegner und Herrn Philipp Schmid für die vielen unterhaltsamen Gespräche, die hervorragende Zusammenarbeit und die tolle Freundschaft.

Herrn Dr. Daniel Fiedler für die umfassende Einführung in die Experimentalvorlesung und die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Thomas Buchecker und Herrn Thomas Rothenaigner für die Einführung in die Bedienung des UV-VIS Spektrometers, ihre Freundschaft und die vielen interessanten Gespräche.

Allen Studenten/-innen, deren von mir betreute Bachelor- und Forschungsarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die präparative Unterstützung.

Allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die tolle Stimmung, die unterhaltsamen Kaffeerunden und den angenehmen Arbeitsalltag: Herrn Rafal Samp, Herrn Martin Schmid, Frau Elisabeth Bauer, Frau Latisha Mainka, Herrn Ferdinand Gigl, Frau Ria Mandal, Frau Heidi Paulus, Frau Dr. Victoria Telser, Frau Dr. Verena Winkler, Herrn Severin Bauer, Herrn Dr. Daniel Friedrich, Herrn Sebastian Fäth, Herrn Michael Földi, Herrn Dr. Sebastian Haumann, Herrn Gasper Jost, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Igor Plokhikh, Herrn Salil Bal, Herrn Amadeus-Samuel Tragl, Herrn Dr. Max Vilsmeier, Frau Daniela Garcia.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die mich in allen Lebenslagen unterstützt und gut beraten haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Eidesstattliche Erklärung

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

Regensburg, 16.07.2020

Christian Klimas

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 4

2.1 Ionenleitung im Festkörper 4

2.2 Impedanzspektroskopie 7

2.3 Mechanochemische Synthese mittels Plantenkugelmühle 15

3. Experimentelles 21

3.1 Verwendete Chemikalien 21

3.1.1 Reinigung von Arsen 21

3.1.2 Reinigung von Germanium 22

3.1.3 Darstellung von Na_3As 22

3.2 Probenpräparation 22

3.3 Planetenkugelmühle 22

3.4 Rasterelektronenmikroskopie 23

4. Analytische Methoden 24

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie 24

4.2 Einkristallröntgendiffraktometrie 24

4.3 Impedanzspektroskopie 25

4.4 Rasterelektronenmikroskopie 29

4.5 Quantenchemische Rechnungen 29

5. Das System Na-Ge-As 30

5.1 Literaturübersicht 30

5.2 Problematik der Strukturaufklärung, Strukturbeschreibung und der Quantifizierung mittels Röntgenstrahlung von Natrium-Germanium-Arseniden 34

5.3 Die Verbindung $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) 34

5.3.1 Darstellung 34

5.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse 35

5.3.3 Bandstruktur von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) 41

5.3.4 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse 43

5.4 Die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) 45

5.4.1 Darstellung 45

5.4.2 Pulverdiffraktometrie 45

5.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse 46

5.5 Die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) 51
5.5.1 Darstellung 51
5.5.2 Pulverdiffraktometrie 51
5.5.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse 52
5.6 Einordnung der Verbindungen mit Hilfe der Volumeninkremente 55
5.7 Die Verbindung $Na_2Ge_7As_7$ 57
5.7.1 Darstellung 57
5.7.2 Pulverdiffraktometrie 57
5.7.3 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse 58
5.7.4 DFT-Rechnungen zu $Na_2Ge_7As_7$ 60
5.7.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse 62
5.7.6 Impedanzspektroskopie 69
5.8 Die Verbindung $NaGe_3As_3$ 71
5.8.1 Darstellung 71
5.8.2 Pulverdiffraktometrie 71
5.8.3 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse 72
5.8.4 DFT-Rechnungen zu $NaGe_3As_3$ 73
5.8.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse 75
5.8.6 Impedanzspektroskopie 80
5.9 Einordnung in die Literatur 82
6. Schichtartige Natrium-Silicium-Arsenide 84
6.1 Literaturübersicht 84
Die Verbindung $NaSi_3As_3$ 87
6.1.1 Darstellung 87
6.1.2 Pulverdiffraktometrie 87
6.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse 88
6.1.4 Impedanzspektroskopie 92
6.2 Einordnung in die Literatur 93
7. Natrium-Tetrel-Arsenide mit isolierten *Tt*As_4-Tetraedern (*Tt* = Ge, Sn) 95
7.1 Literaturübersicht 95
7.2 Die Verbindung Na_8GeAs_4 97
7.2.1 Darstellung 97
7.2.2 Pulverdiffraktometrie 97

7.3 Die Verbindung Na_8SnAs_4 98
7.3.1 Darstellung 98
7.3.2 Pulverdiffraktometrie 99
7.3.3 Rietveld-Analyse von Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 99
7.3.4 Strukturbeschreibung 102
7.3.5 Impedanzspektroskopie von Na_8GeAs_4 104
7.3.6 Impedanzspektroskopie von Na_8SnAs_4 107
7.4 Einordnung in die Literatur 109
8. Natriumarsenidosilicate 111
8.1 Literaturübersicht 111
8.2 Die Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ 113
8.2.1 Darstellung 113
8.2.2 Pulverdiffraktometrie 113
8.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse 114
8.2.4 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse 120
8.2.5 Impedanzspektroskopie 121
Die Verbindung $NaSi_2As_3$ 124
8.2.6 Darstellung 124
8.2.7 Pulverdiffraktometrie 124
8.2.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse 126
8.3 Einordnung in die Literatur 130
9. Zusammenfassung und Ausblick 132
10. Literaturverzeichnis 135
11. Anhang 144
11.1 Anhang zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) 144
11.2 Anhang zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) 144
11.3 Anhang zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) 147
11.4 Anhang zu $Na_2Ge_7As_7$ 150
11.5 Anhang zu $NaGe_3As_3$ 154
11.6 Anhang zu $NaSi_3As_3$ 158
11.7 Anhang zu $Na_{25}Si_{35}As_{55}$ 162
11.8 Anhang zu $NaSi_2As_3$ 174

1. Einleitung

Das stetig wachsende Umweltbewusstsein und die damit verbundene, immer umfangreicher werdende wissenschaftliche Berichterstattung führt gegenwärtig zu einem Umdenken der Weltbevölkerung. Das Interesse an der Vermeidung von Umweltschäden durch die Nutzung von fossilen und umweltgefährdenden Brennstoffen nimmt stetig zu. Der Wechsel von fossilen Brennstoffen und Kernenergie hin zu erneuerbaren Energien wird durch den Staat gefördert und subventioniert. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach regenerativer Energieerzeugung durch Solarenergie oder Windkraft, rückt vor allem die praktikable Umsetzung und Integration der E-Mobilität in den Fokus des Allgemeininteresses und der Forschung. Die stetig wachsende Popularität und Relevanz der oben genannten Themen überzeugte letztendlich auch das Nobelpreiskomitee, den Nobelpreis für Chemie 2019 an die Wissenschaftler *John B. Goodenough, Stanley Wittingham* und *Akira Yoshino* für ihre Beiträge zur Entwicklung von Lithiumionenbatterien zu vergeben.

Das rasant wachsende Interesse an erneuerbaren Energien und E-Mobilität geht einher mit der immer relevanter werdenden Frage nach einer effizienten Energiespeicherung.[1] Mit der Herstellung des ersten kommerziell verfügbaren Lithiumionenakkumulators durch Sony 1991 wurde die Ablösung der damals weitverbreiteten Blei/Säure- und Nickel/Metallhydrid-Batterien eingeleitet.[2-5] Durch den Ersatz der Blei/Säure-Akkus durch Lithiumionenakkus konnte sowohl das toxische Blei ersetzt werden, als auch eine deutlich höhere Energiedichte von 170 kWh/kg statt den bis dahin üblichen 45 kWh/kg erreicht werden, was die Fertigung von sehr leistungsstarken und gleichzeitig leichten Mobilgeräten ermöglichte.[4] Neben dem geringen Gewicht, weisen Lithiumionenbatterien nur eine sehr langsame Selbstentladung auf, bei einer aber gleichzeitig hohen Arbeitsspannung von 3.7 V. Diese Faktoren führen dazu, dass Lithiumionenakkus aus unserem täglichen Leben nicht mehr weg zu denken sind. Trotz der vielen Vorteile ist der Einsatz von Lithiumionenbatterien nicht vollends unbedenklich. Ein großer Nachteil von kommerziell verfügbaren Lithiumionenakkus ist deren mangelnde thermische Stabilität und die Entflammbarkeit der organischen Elektrolyte, die gegenwärtig in den meisten Lithiumionenakkus zum Einsatz kommen.[6, 7] Eine Vielzahl an verschiedenen Materialen, wie beispielsweise $LiCoO_2$[8], LiC_6[9] aber auch schichtartige Disulfide wie TaS_2[10] oder TiS_2[11, 12] wurden hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in Lithiumionenbatterien untersucht. Großes wissenschaftliches Interesse gilt auch der Entwicklung von oxidischen Materialien wie Spinellen oder Schichtoxiden.[13-22] Ein weiterer Schritt hin zur Wirtschaftlichkeit war die Entwicklung von Elektrodenmaterialen basierend auf Eisenverbindungen wie $LiFePO_4$.[23-30] Die immer weiter zunehmende Nachfrage an Lithiumionenakkus birgt jedoch auch einige Risiken und Herausforderungen, da der Rohstoff Lithium stark limitiert ist und die hohe Nachfrage zu einem Rückgang der Verfügbarkeit und einem Anstieg des Rohstoffpreises führt. Hinzu kommt, dass sich die meisten Lithiumvorkommen in politisch instabilen Ländern befinden.

Eine günstige und vielsprechende Alternative zu Lithiumionenakkus sind auf Natrium basierende Akkumulatoren. Der natürliche Anteil von Natrium an der Erdkruste beträgt ca. 2.7 Gew.-% und liegt damit deutlich über dem von Lithium (0.002 Gew.-%).[31, 32] Zusätzlich liegt

das Redoxpotential von Natrium gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) in ähnlicher Größenordnung (E^0_{Na/Na^+} = 2.71 V vs. SHE), wie das von Lithium (E^0_{Li/Li^+} = 3.04 V vs. SHE). Hinzu kommt, dass die Natriumvorkommen in Form von beispielsweise Salzadern oder als Ionen im Meerwasser über den ganzen Globus verteilt und somit geopolitisch unbedenklich sind. Dies äußert sich auch im Preis der Rohprodukte. Während eine Tonne Li_2CO_3, das eine gängige Ausgangsverbindung bei der Produktion ist, 2010 ca. 5000 $ kostete, musste man für eine Tonne Trona ($Na_3HCO_3(CO_3)\cdot 2H_2O$), den industriellen Vorläufer für die Synthese von Na_2CO_3, lediglich zwischen 135 – 165 $ zahlen.[33, 34] Des Weiteren ist ein Umstieg von lithiumbasierten auf natriumbasierte Batterietechniken nicht mit einer völligen Neuentwicklung des Produktionsprozesses verbunden, da sich die beiden Batterietechniken ähneln und somit das gleiche Equipment für die Fertigung verwendet werden kann.[3] Ein entscheidender Nachteil von Natriumbatterien ist jedoch die Tatsache, dass sie aufgrund des größeren Ionenradius und der erhöhten Masse wohl nie die Energiedichte von Lithiumionenbatterien erreichen werden. Jedoch führt der gesteigerte Ionenradius zu einer geringeren Solvatationsenergie in polaren Lösungsmitteln, was wiederum einen positiven Einfluss auf die Kinetik der Insertionsprozesse der Alkali-Ionen an den Elektrolyt-Grenzflächen hat.[35-37] Trotz ihres erhöhten Gewichts gelten sie als vielsprechende Kandidaten für die statische Speicherung von Solar- oder Windenergie, bei der das Gewicht eine untergeordnete Rolle spielt.[38]

Parallel zur Entwicklung der Lithiumionenbatterie wurde auch an der Entwicklung einer Natriumionenbatterie geforscht. Allerdings schlief das Forschungsinteresse mit anwachsendem Erfolg der Lithiumionenbatterie eine Zeit lang ein, bis sich die Forschung und Entwicklung neuer Natriumakkumulatoren und Elektrodenmaterialien aufgrund der oben genannten Gründe ab ca. 2010 erneut intensivierte.[3, 38-41] Eine der wichtigsten Entdeckung auf dem Weg zu Entwicklung von Natriumakkumulatoren war die Synthese des Hochtemperaturionenleiters $NaAl_{11}O_{17}$ (β–Alumina) in den 1960 er Jahren. β–Alumina wird in kommerziellen Batteriesystemen wie in der Na-S- oder ZEBRA-Batterie (*ZE*olite *B*attery *R*esearch *A*frica) aufgrund seiner hohen Na-Ionenleitfähigkeit als Feststoffelektrolyt verwendet.[33, 42-44] Beide Batteriearten können jedoch erst ab einer Temperatur von ca. 300 °C betrieben werden, da erst bei diesen Temperaturen der Elektrolyt hinreichende Leitfähigkeit aufweist und die Natriumelektrode flüssig ist. Im Laufe der Zeit gelang es den Forschern jedoch, die Betriebstemperatur der Na-S-Batterie, unter Nutzung eines Flüssigelektrolyten, bis auf Raumtemperatur zu senken.[45] Da bei der Na-S-Batterie jedoch stets eine Elektrode aus hochreaktiven, elementarem Natrium zum Einsatz kommt, intensivierte sich auch das Interesse an alternativen Elektrodenmaterialien. Im Fokus der Elektrodenforschung standen dabei unter anderem oxidbasierte Materialien wie beispielsweise $NaFeO_2$[46], $NaCoO_2$[47], $NaMnO_2$[48-50] oder auch Materialien wie $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$[51].

Neben den auf Flüssigelektrolyten basierenden Na-S-Batterien wurde auch über erste All-Solid-State-Batterien berichtet, deren Betriebstemperatur auf 60 °C gesenkt werden konnte.[52] In All-Solid-State-Batterien werden statt der Flüssigpolymerelektrolyte Elektrolyte auf Feststoffbasis verwendet. Prominente Vertreter sind das bereits erwähnte β–Alumina oder Vertreter der NASICON-Verbindungen (Na-Superionic Conductor), wie z.B. $NaZr_2P_3O_{12}$. Mit

deren Hilfe konnte die Betriebstemperatur von kommerziellen All-Solid-State-Batterien erstmals unter 130 °C und weiter gesenkt werden.[33, 53, 54]

Eine weitere vielversprechende Verbindungsklasse für den Einsatz als Feststoffelektrolyt sind die Phosphidosilicate. Das erste Lithiumphospidosilicat wurde 2016 von *Toffoletti* et al. synthetisiert und weist bei 75 °C eine hohe Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{spez} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} auf.[55] Kurze Zeit nach Veröffentlichung der Lithiumphosphidosilicate folgte die Berichterstattung über die Synthese der ersten Natriumphosphidosilicate durch *Haffner* et al. im Jahr 2018. Aus den vorgestellten Verbindungen weist $NaSi_2P_3$ mit $\sigma_{spez} = 4 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} bei 25 °C die höchste spezifische Leitfähigkeit auf.[56] Erst vor kurzem konnte *De Giorgi* mit den Synthesen von Li_2SiAs_2 und Li_2GeAs_2 über die Darstellung der ersten Lithiumarsenidosilicate und Lithiumarsenidogermanate berichten. Sie weisen bei 50 °C moderate spezifische Leitfähigkeiten von $\sigma_{spez} = 6.9 \cdot 10^{-7}$ Scm^{-1} bzw. $\sigma_{spez} = 5.8 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} auf.[57] Da bis heute nur eine sehr begrenzte Anzahl an Verbindungen in den Systemen Na-*Tt*-As (*Tt* = Si, Ge, Sn) literaturbekannt und charakterisiert sind, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese neuer Vertreter dieser Systeme untersucht. Des Weiteren sollten die dargestellten Verbindungen hinsichtlich ihrer strukturellen Besonderheiten und ihres Leitfähigkeitsverhaltens charakterisiert werden. Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 dieser Arbeit befasst sich mit den theoretischen Grundlagen der Ionenleitung im Festkörper und der Impedanzspektroskopie und gibt zusätzlich ein praktisches Beispiel für eine mechanochemische Synthese neuer Verbindungen mittels Planetenkugelmühle. Während sich Kapitel 3 mit dem experimentellen Vorgehen und der Probenvorbereitung befasst, werden in Kapitel 4 die verwendeten Messmethoden und Instrumente vorgestellt, die während der Erstellung dieser Arbeit verwendet wurden. In Kapitel 5 werden die schichtartigen Natrium-Germanium-Arsenide $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) vorgestellt. Zusätzlich folgt in Kapitel 5 die Präsentation der kanalbildenden Natrium-Germanium-Arsenide $Na_2Ge_7As_7$ und $NaGe_3As_3$ bevor in Kapitel 6 die Ergebnisse zum schichtartige Natrium-Silicium-Arsenid $NaSi_3As_3$ aufgezeigt werden. Kapitel 7 beschäftigt sich mit den Verbindungen Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4, in denen die Bildung isolierter *Tt*As_4-Tetraeder (*Tt* = Ge, Sn) beobachtet werden kann. Kapitel 8 bietet eine Einführung in die neue Substanzklasse der Natriumarsenidosilicate bevor die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 9 zusammengefasst werden und ein Ausblick für zukünftige Arbeiten gegeben wird.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Ionenleitung im Festkörper

Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers basiert grundsätzlich auf zwei Transportphänomenen. Zum einen trägt ein Transport von Elektronen und Löchern zur elektrischen Leitfähigkeit bei und zum anderen der Transport von Ionen. Sehr oft jedoch ist eine der beiden Transportformen deutlich stärker ausgeprägt als die andere, wodurch eine Unterscheidung von Ionenleitern und elektrischen Leitern möglich ist. Die Unterscheidung der verschiedenen Transportarten erfolgt dabei anhand der spezifischen Leitfähigkeit σ_{spez}, deren Werte in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ bzw. in $S \cdot cm^{-1}$ angegeben werden. Da die Masse der zu transportierenden Spezies einen deutlichen Einfluss auf die Transportgeschwindigkeit hat, ist die resultierende Leitfähigkeit von Ionenleitern in den meisten Fällen geringer als die eines elektrischen Leiters. Elektrische Leiter lassen sich auch anhand ihres Temperaturverhaltens unterscheiden. Während die elektrische Leitfähigkeit von Metallen bei steigender Temperatur aufgrund von zunehmenden Gitterschwingungen abnimmt, steigt diese bei Halbleitern und Ionenleiter aufgrund der thermischen Aktivierung an. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

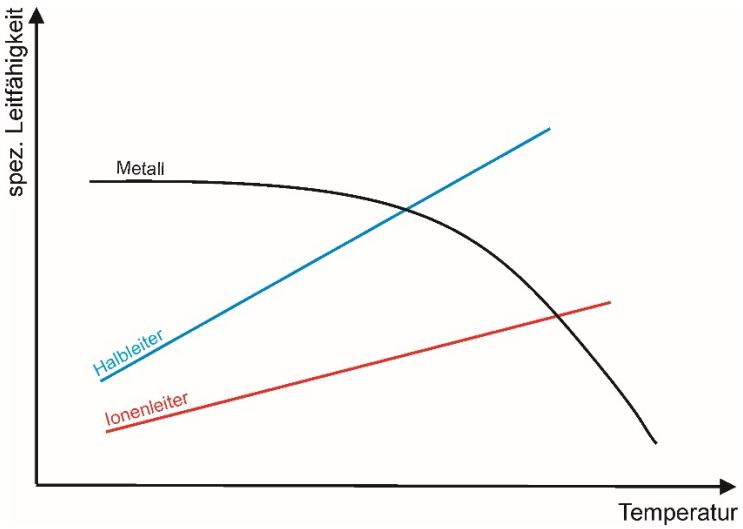


Abbildung 1. Schematischer Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit von Ionenleitern, Halbleitern und Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern wird durch unterschiedlichste Faktoren beeinflusst. Beispielsweise kann die Kristallstruktur oder die Größe der mobilen Spezies einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Aber auch die Ladungsträgerkonzentration oder die Polarisierbarkeit von Kristallgitter und Ionen können die Leitfähigkeit beeinflussen. Weiter spielen auch die Anzahl an Gitterfehlstellen oder die Anzahl an Ionen auf Zwischengitterplätzen eine entscheidende Rolle. Letzteres trifft vor allem auf ionenleitende Verbindungen zu und ist dort neben Kristallstruktur und Ladungsträgerkonzentration einer der wichtigsten Faktoren für eine hohe Leitfähigkeit. Freie Gitterplätze sind oft das Resultat von Kristallisationsdefekten. Man unterscheidet diese Gitterdefekte anhand ihrer Dimensionalität in 1D-, 2D- oder 3D-Defekte. Hinzu kommen auch nulldimensionale Defekte, die

Punktedefekte genannt werden. Die zwei wichtigsten Vertreter dieser Gruppe von Defekten sind Schottky- und Frenkeldefekte. Ein Frenkeldefekt tritt dann auf, wenn ein Atom sich nicht auf seinem regulären Gitterplatz befindet, sondern auf einem Zwischengitterplatz. Dies tritt bevorzugt bei leichter polarisierbaren Verbindungen auf. Ein Schottkydefekt hingegen beschreibt das Fehlen von Kationen- und Anionenpaaren im Kristallgitter und tritt bevorzugt bei stark ionischen Verbindungen wie beispielsweise NaCl auf. Beide Defektarten sind in Abbildung 2 schematisch anhand eines Strukturausschnitts der NaCl-Struktur dargestellt.

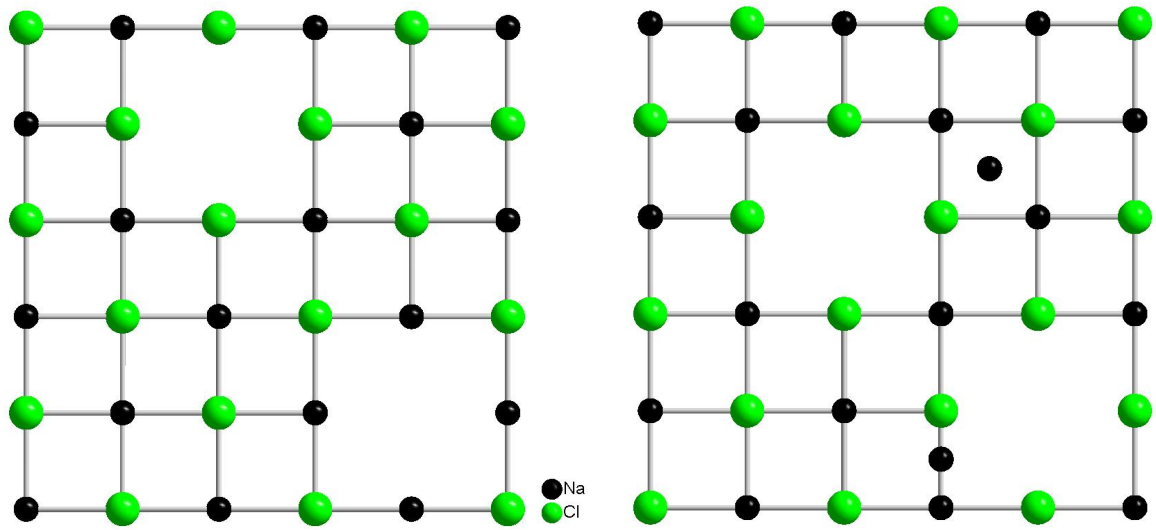


Abbildung 2. Schematische Darstellung eines Schottky-Defekts (links) und eines Frenkel-Defekts (rechts) am Beispiel eines zweidimensionalen NaCl-Gitters.

Schottky- und Frenkeldefekte werden zu den intrinsischen Defekten gezählt. Extrinsische Punktdefekte entstehen entweder durch Verunreinigungen oder werden gezielt durch Dotierungen mit Fremdatomen erzeugt. Dies findet unter anderem vermehrt in der Halbleiterfertigung Anwendung. Bei der Siliciumhalbleiterherstellung wird hochreines Silicium mit Spuren eines anderen Elements verunreinigt, um so die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters zu verändern. Dabei besetzt das Fremdatom entweder einen Zwischengitterplatz oder ersetzt eines der Atome im regulären Kristallgitter. Wird Silicium mit Aluminium dotiert, so spricht man von p-Dotierung, da ein Elektronendefizit erzeugt wird. Erfolgt die Dotierung stattdessen mit Phosphor, so spricht man von einer n-Dotierung.

Im Folgenden wird nun der Zusammenhang zwischen der Ionenmobilität und der spezifischen Leitfähigkeit hergeleitet:[58, 59]

Die Mobilität von Ionen im Festkörper wird grundsätzlich durch zwei Gradienten beeinflusst. Zum einen wirkt ein Konzentrationsgradient auf die Ionen und zum anderen ein Ladungsgradient. Die zwei Gradiententypen können durch das Fick´sche Gesetz beschrieben werden.

Der Konzentrationsgradient ($\frac{dc}{dx}$) kombiniert mit dem Diffusionskoeffizienten (D) liefert die mathematische Beschreibung des chemischen Flusses (J_{ch}). Der elektrische Fluss (J_{el}) hingegen, setzt sich aus dem Potentialgradienten ($\frac{d\varphi}{dx}$) und dem kinetischen Koeffizienten (α) zusammen.

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \tag{2.1}$$

$$J_{el} = n \cdot \alpha \cdot \frac{d\varphi}{dx} \tag{2.2}$$

Das chemische Potential (μ) setzt sich zum einen aus dem elektrischen Potential (φ) und zum anderen aus dem elektrochemischen Potential ($\tilde{\mu}$) wie folgt zusammen:

$$\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \varphi \tag{2.3}$$

Im Gleichgewicht gilt für die Teilchenflüsse folgender Zusammenhang:

$$J_{el} = J_{ch} \tag{2.4}$$

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \frac{d\mu}{dx} + z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = 0 \tag{2.5}$$

$$\rightarrow \frac{d\mu}{dx} = -z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \tag{2.6}$$

Durch die Konzentrationsabhängigkeit lässt sich Gleichung 2.7 formulieren:

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{n} \cdot \frac{dc}{dx} \tag{2.7}$$

Daraus folgt für den chemischen Fluss J_{ch}:

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{n}{RT} \cdot \frac{d\mu}{dx} \tag{2.8}$$

Unter Einsetzen von Gleichung 2.4 und 2.7 in Gleichung 2.8 lässt sich die Nernst-Einstein-Beziehung mit $\beta = u$ als Ionenmobilität formulieren.

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{n}{RT} \cdot \frac{d\mu}{dx} = \frac{Dn}{RT} \cdot z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx} = J_{el} \tag{2.9}$$

$$\rightarrow \frac{D}{RT} = \frac{u}{zF} \tag{2.10}$$

So lässt sich über die Ionenmobilität *u* ein direkter Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit *σ* und der Diffusion *D* ableiten.

$$\sigma_i = \sum z_i \cdot F \cdot c_i \cdot u_i = \sum \frac{z_i^2 \cdot F^2 \cdot D_i}{R \cdot T} \cdot c_i \tag{2.11}$$

Wie aus Gleichung 2.11 ersichtlich wird, führt eine Erhöhung der Ionenmobilität (*u*) durch eine erhöhte Anzahl an Fehlstellen oder eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration (*c*) zu einem Anstieg der Leitfähigkeit (*σ*).

2.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie stellt eine der wichtigsten Analysemethoden für die Charakterisierung von elektrischen Materialeigenschaften dar. Die Impedanzspektroskopie beruht auf der Untersuchung von statischen und dynamischen Vorgängen als Antwort auf eine angelegte Wechselspannung. Dazu wird an die zu untersuchende Probe eine Wechselspannung *U* mit niedriger Amplitude und einer Frequenz *f* ($f = \frac{\omega}{2\pi}$, Einheit: Hz) angelegt und die daraus resultierende Stromantwort gleicher Frequenz detektiert. Die Phasen von Strom (ϕ_I) und Spannung (ϕ_U) können dabei sowohl phasengleich als auch phasenverschoben sein. Die Wechselspannung *U* und der korrespondierende Wechselstrom *I* sind durch ihre Amplitude (U_0 bzw. I_0), Kreisfrequenz ω und Phasenverschiebung ϕ wie folgt definiert:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_U) \tag{2.12}$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \tag{2.13}$$

Mit Hilfe der Kirchhoff´schen Regeln können so die Stromkreise berechnet werden. In Tabelle 1 sind exemplarisch verschiedene Bauteile mit der zugehörigen Phasenverschiebung aufgelistet.

Tabelle 1. Strom-Spannungsbeziehungen und Phasenverschiebungen gängiger Bauteile.

Bauteil		**Phasenverschiebung**
Ohm´scher Widerstand	$U_R = R \cdot I$	0
Spule	$U_R = L \cdot \frac{dI}{dt}$	$+\frac{\pi}{2}$
Kondensator	$U_C = \frac{1}{C} \cdot \int I\, dt$	$-\frac{\pi}{2}$

Zur Bestimmung des komplexen Widerstands, der Impedanz (*Z*), müssen sowohl die Wechselspannung (*U*) als auch der Strom (*I*) mathematisch in die entsprechenden komplexen Größen $\hat{U}$ und $\hat{I}$ umgerechnet werden:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_U) \tag{2.14}$$

$$\rightarrow \hat{U} = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_U)} \tag{2.15}$$

$$\hat{I} = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \tag{2.16}$$

$$\rightarrow I = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_I)} \tag{2.17}$$

Mit Hilfe der Gleichungen 2.14 – 2.17 ergibt sich für den komplexen Widerstand *Z* (Impedanz) folgende Beziehung:

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{(\phi_U - \phi_I)} = Z \cdot e^{i\phi} \tag{2.18}$$

Die Impedanz *Z* besteht aus einem Imaginärteil Z^{im} und einem Realteil Z^{re}. Unter Anwendung der Euler´schen Formel ergibt sich für die Impedanz *Z* und somit auch für den Imaginärteil Z^{im} bzw. den Realteil Z^{re} folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} Z \cdot e^{i\phi} &= Z cos(\omega t + \phi) + Zi \sin(\omega t + \phi) \\ &= Z^{re} + Z^{im} \end{aligned} \tag{2.19}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z^{re})^2 + (Z^{im})^2} \tag{2.20}$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{-Z^{im}}{Z^{re}}\right) \tag{2.21}$$

$$Z^{re} = |Z| \cos\phi \tag{2.22}$$

$$Z^{im} = |Z| \sin\phi \tag{2.23}$$

Der Verlauf der gemessenen Impedanzspektren kann durch entsprechende Ersatzschaltbilder simuliert werden. Mit Hilfe der Ersatzschaltbilder können Spektren realer Proben durch eine Kombination geeigneter Bauteile an die Spektren angepasst und ausgewertet werden.

Tabelle 2 zeigt eine Auflistung der gängigsten Bauteile, die in einem Ersatzschaltbild zum Einsatz kommen. Diese Bauteile werden, falls nötig, in Serien- oder Parallelschaltungen miteinander kombiniert.

Tabelle 2. Auflistung gängiger Bauteile eines Ersatzschaltbildes.

Bauteile	**Impedanz**
Widerstand /Ω	$Z_R = R$ $Z^{re} = R$ $Z^{im} = 0$
Spule /H	$Z_L = i\omega L$ $Z^{re} = 0$ $Z^{im} = \omega L$
Kondensator /F	$Z_C = \frac{1}{i\omega L}$ $Z^{re} = 0$ $Z^{im} = \frac{1}{\omega C}$
CPE /F (Constant Phase Element)	$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 V}\left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^{-\alpha}$
Warburgdiffusion /$\Omega s^{\frac{1}{2}}$	$Z_W = \frac{W}{\sqrt{i\omega}}$

Die Darstellung von Impedanzspektren erfolgt üblicherweise in Form von Nyquist-Diagrammen bzw. als Bode-Diagramm. In Nyquist-Diagrammen wird der Imaginärteil der Impedanz (Z^{im}) gegen den Realteil der Impedanz (Z^{re}) aufgetragen. In Bode-Diagrammen hingegen, erfolgt eine Auftragung der Impedanz (Z) und der Phasenverschiebung unabhängig voneinander in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω. Beide Darstellungsvarianten weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. So lässt sich beispielsweise bei der Darstellung eines Spektrums für einen Halbleiter in der Nyquist-Auftragung der Widerstand direkt aus der Auftragung ablesen. Dementgegen lassen sich aus der Bode-Auftragung deutlich leichter Daten gewinnen, falls der charakteristische Halbkreis (Nyquist-Plot) für einen Halbleiter im untersuchten Frequenzbereich nicht ausreichend aufgelöst ist.

Mit Hilfe der Ersatzschaltbilder soll das Verhalten realer Proben möglichst genau beschrieben werden. Im Folgenden werden die am häufigsten angewendeten Ersatzschaltbilder mit den resultierenden Bode- und Nyquist-Plots schematisch dargestellt.

R-C-Glied

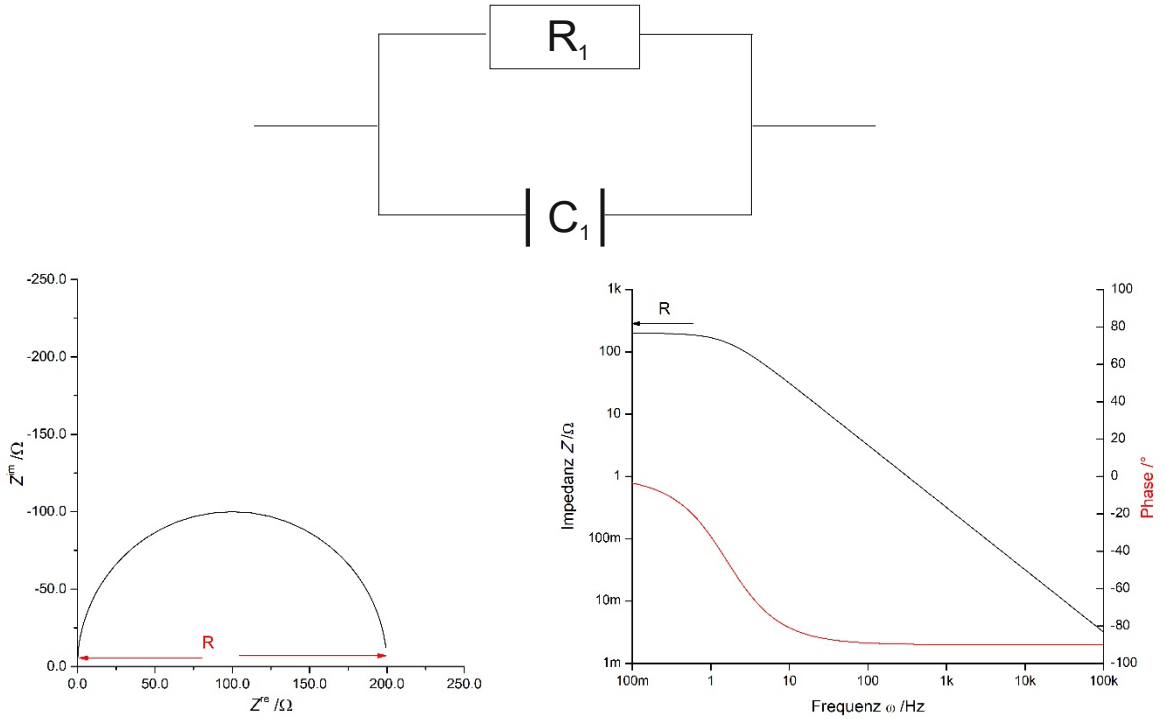


Abbildung 3. Nyquistplot eines R-C-Gliedes links, der korrespondierende Bodeplot rechts.

Abbildung 3 zeigt das Ersatzschaltbild für ein R-C-Glied und das daraus resultierende Nyquist- bzw. Bode-Diagramm. Charakteristisch für das R-C-Glied in der Nyquist-Auftragung ist ein Halbkreis im Ursprung des Koordinatensystems. Mit Hilfe der Frequenz im Scheitelpunkt des Halbkreises (ω_{max}) lässt sich mit Gleichung 2.24 die Kapazität des Kondensators C_i berechnen.

$$C_i = \frac{1}{\omega_{\max} \cdot R_i} \tag{2.24}$$

Im Bode-Diagramm zeigt die Impedanzkurve des R-C-Gliedes bei niedrigen Frequenzen eine Gerade, die parallel zur *x*-Achse verläuft und bei höheren Frequenzen in eine Kurve mit negativer Steigung übergeht. Der Widerstand R_i entspricht dabei dem zur *x*-Achse parallelem Anteil der Impedanzkurve. Die Phasenkurve weist im ganzen Frequenzbereich eine Gerade auf. Bei höheren Frequenzen führt eine ausreichend hohe Kapazität des Kondensators (C_i) zu einer Phasenverschiebung um -90°.

R-C-Glied mit Vorwiderstand

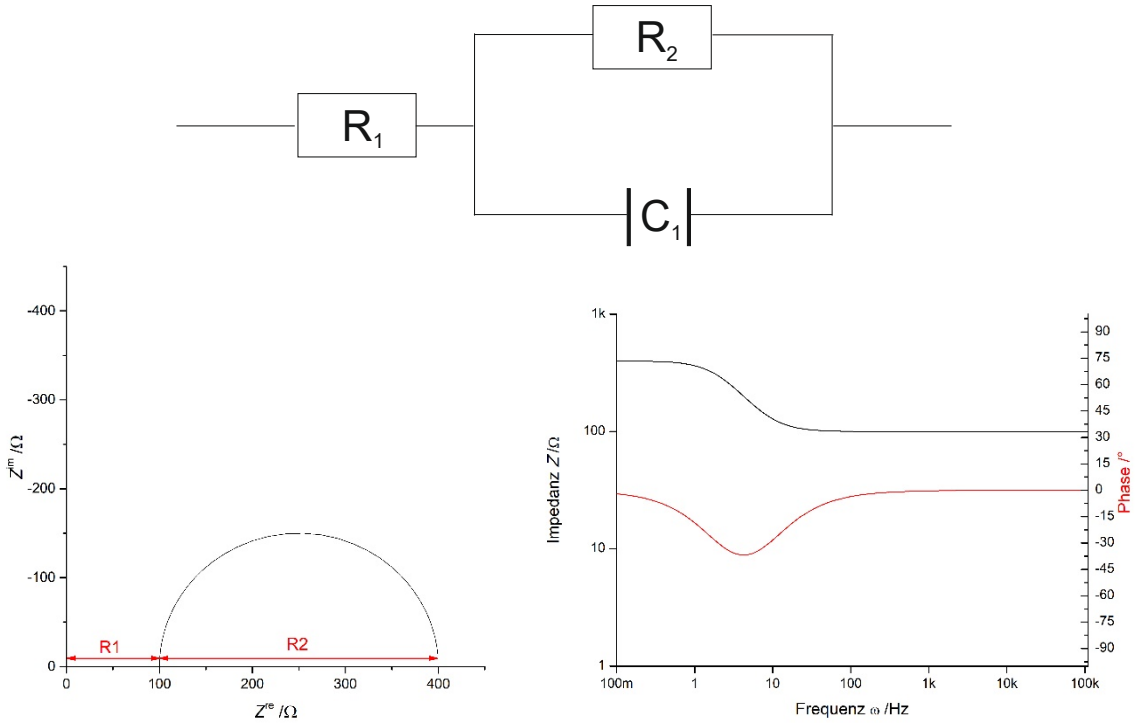


Abbildung 4. Nyquistplot eines R-C-Gliedes mit Vorwiderstand links, der korrespondierende Bodeplot rechts.

Abbildung 4 zeigt das Schaltbild eines R-C-Gliedes mit Vorwiderstand. In der Nyquist-Auftragung äußert sich der Vorwiderstand in einer Verschiebung des Halbkreises (C_1R_2) zu positiven Z^{re} Werten. In der Bode-Darstellung zeigt sich der zusätzliche Widerstand in der Impedanzkurve bei höheren Frequenzen als zusätzliche Gerade parallel zur *x*-Achse. Die bei niedrigeren Frequenzen auftretende Gerade ergibt sich aus dem Gesamtwiderstand der Substanz. In der Phasenkurve erzeugt die Kapazität (C_1) des R-C-Gliedes eine Senke.

Serienschaltung von zwei R-C-Gliedern

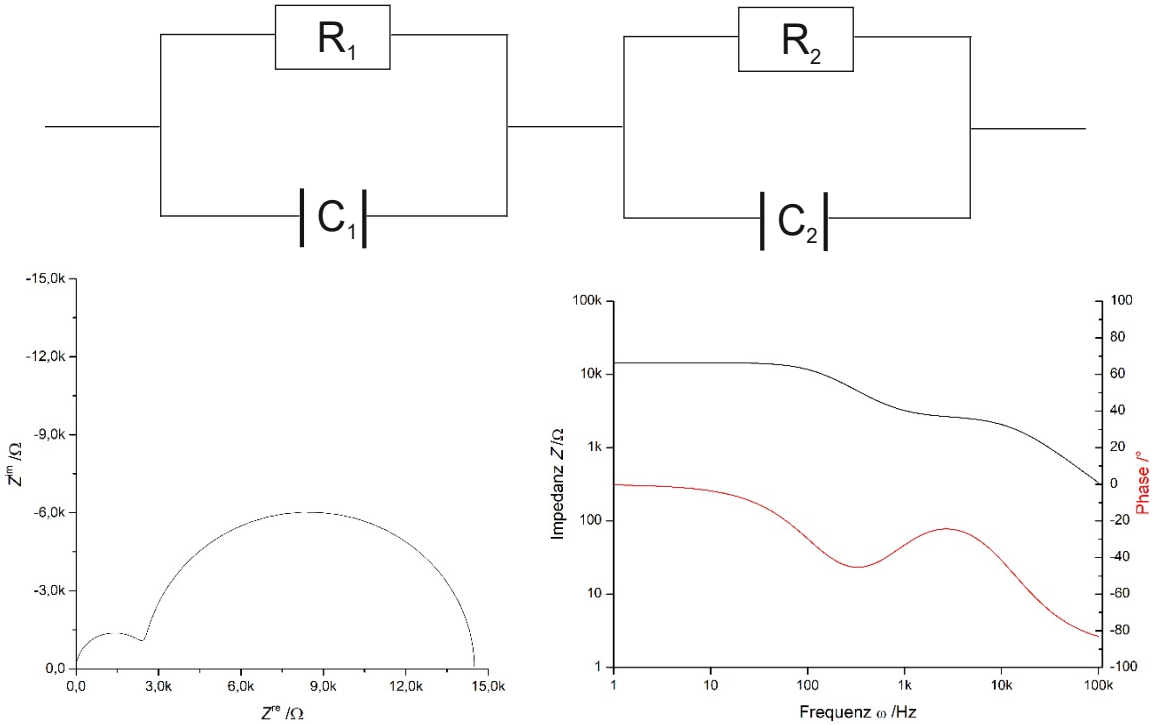


Abbildung 5. Nyquistplot zweier in Reihe geschalteter R-C-Glieder links, der korrespondierende Bodeplot rechts.

Abbildung 5 zeigt eine Reihenschaltung von zwei R-C-Gliedern. Im Nyquist-Diagramm erzeugt das in Reihe geschaltete R-C-Glied einen zweiten Halbkreis. In der Impedanzkurve des Bode-Diagramms zeigen sich die beiden Widerstände in Form von jeweils einer Geraden, die parallel zur *x*-Achse verlaufen. Wie beim Schaltbild für ein R-C-Glied mit Vorwiderstand beschreibt auch hier die Gerade bei niedrigen Frequenzen den Gesamtwiderstand ($R_1 + R_2$). Mit Hilfe des zusätzlichen R-C-Gliedes lässt sich das Auftreten von Korngrenzwiderständen beschreiben.

Serienschaltung von R-C-Glied und Warburgdiffusion

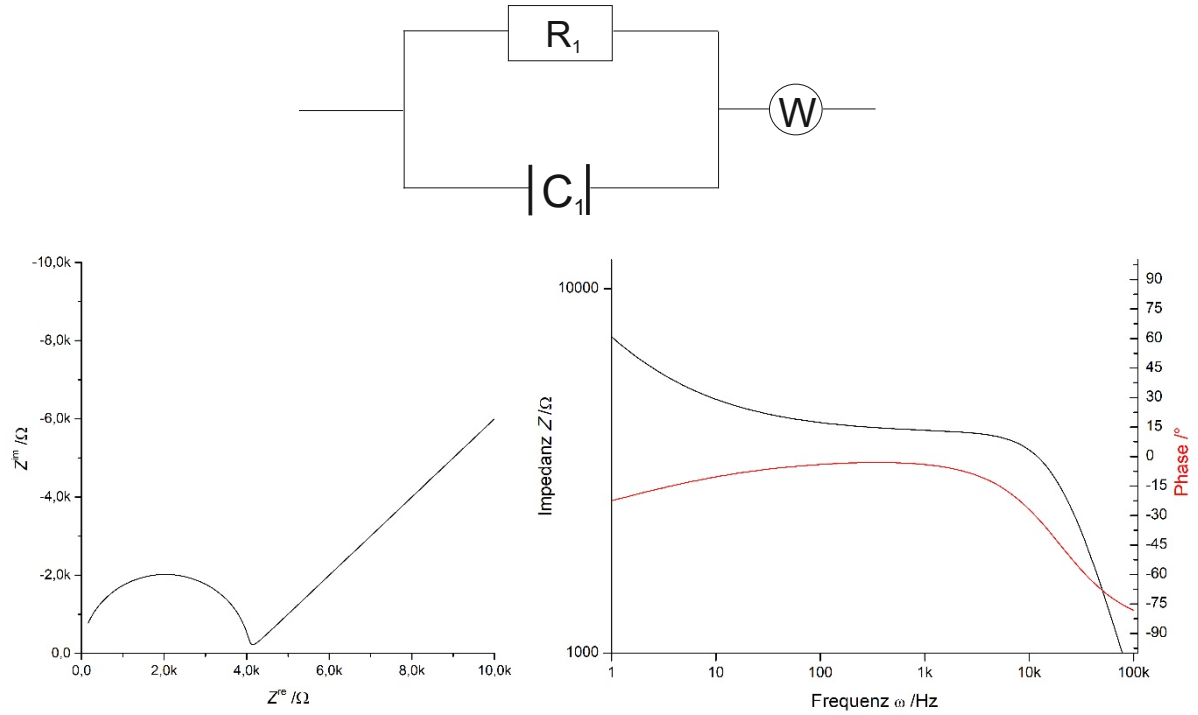


Abbildung 6. Nyquistplot eines R-C-Gliedes mit nachgeschalteter Warburgdiffusion links, der korrespondierende Bodeplot rechts.

Abbildung 6 zeigt ein R-C-Glied mit nachgeschalteter Warburgdiffusion. Im Nyquist-Diagramm erzeugt das Bauteil für die Warburgdiffusion einen linearen Anstieg der Impedanzkurve im 45°-Winkel bei niedrigen Frequenzen. Bei höheren Frequenzen zeigt sich ein Halbkreis, der aus dem vorgeschalteten R-C-Glied resultiert. Mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus einem R-C-Glied mit in Serie geschalteter Warburgdiffusion werden üblicherweise Spektren von Ionenleitern simuliert. Die Warburgdiffusion lässt sich alternativ auch durch ein R-CPE-Glied (Constant Phase Element), das mit einem R-C-Glied in Serie geschaltet ist, beschreiben. Der Exponent des R-CPE-Gliedes weist dabei einen Wert von $\alpha = 0.5$ auf. Im Bode-Diagramm äußert sich die Warburgdiffusion in Form eines Anstiegs der Impedanzkurve in Kombination mit einem Absinken der Phasenkurve auf -45°.

Serienschaltung von Spule, Vorwiderstand und R-C-Glied

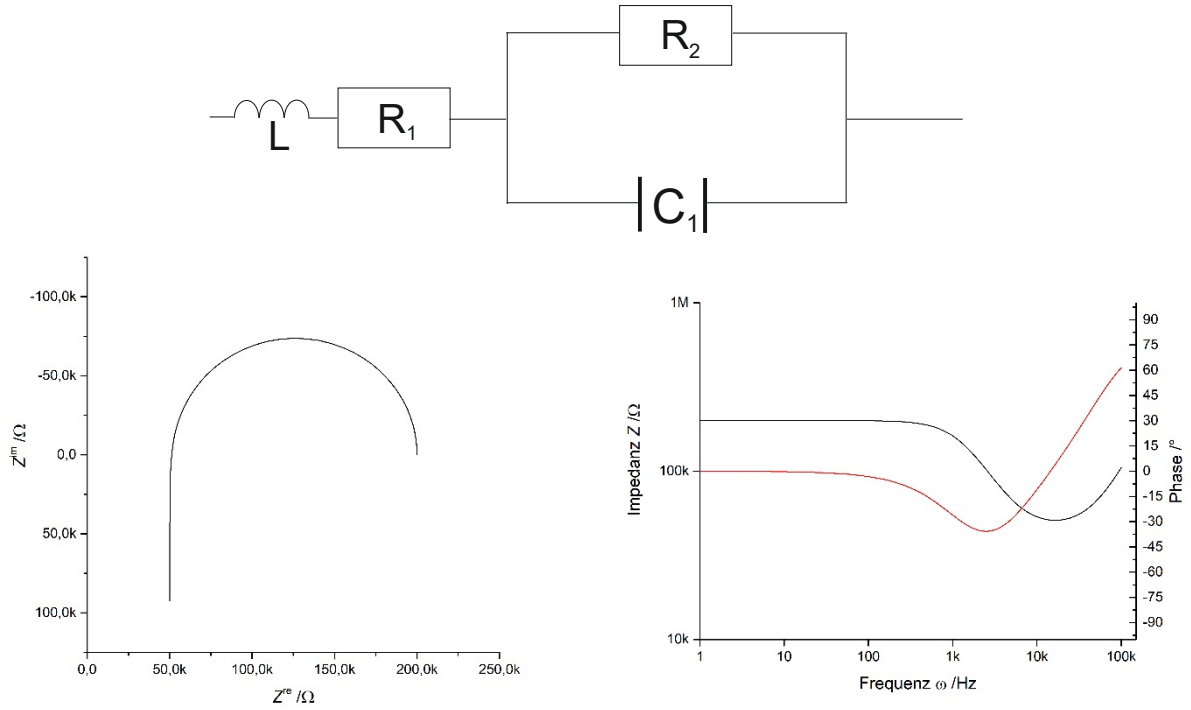


Abbildung 7. Nyquistplot einer Serienschaltung bestehend aus Spule, Widerstand und R-C-Glied links, der korrespondierende Bodeplot rechts.

In Abbildung 7 ist eine Serienschaltung aus einer Spule (L), einem Vorwiderstand (R_1) und einem R-C-Glied (R_2C_1) dargestellt. Mit Hilfe der Spule werden induktive Effekte, wie sie beispielsweise durch die Verkabelung auftreten können, beschrieben. Im Nyquist-Diagramm erzeugt die Spule eine Gerade parallel zur y-Achse. Im Bode- Diagramm hingegen äußert sich die Spule bei hohen Frequenzen durch einen Anstieg der Impedanz- und Phasenkurve (+90°).

Die Auswertung der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbildern erfolgt über die Auswahl geeigneter Bauteile und deren Parameter, die die Kurve möglichst gut beschreiben müssen. Die ausgewählten Bauteile müssen eine im betrachteten Frequenzbereich möglichst hohe Signifikanz haben, da ansonsten die verwendeten Bauteile überflüssig sind und ein erfolgreicher Fit nicht möglich ist.

2.3 Mechanochemische Synthese mittels Planetenkugelmühle

Einer der entscheidenden Einflussfaktoren in der klassischen Festkörpersynthese ist die Partikelgröße der Reaktanden, da diese im direkten Zusammenhang mit der Oberfläche steht, an der die Reaktion abläuft. Dabei ist die Partikelgröße bei mechanischer Zerkleinerung in der Regel abhängig von der investierten Energie und Zeit. Aktuell haben Kugelmühlen in den Laboralltag Einzug erhalten. Sie können einen hohen Energieeintrag in die Substanz liefern und ermöglichen den Zugang zu Partikelgrößen bis in den Nanometerbereich.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Kugelmühle handelt es sich um eine PULVERISETTE 7 *premium line* Planetenkugelmühle der Firma *Fritsch*. Bei Planetenkugelmühlen sind die Mahlbecher an einer Platte angebracht, die sich um ihre eigene Achse dreht. Die Mahlbecher sind an dieser Platte so montiert, dass sie sich zusätzlich um ihre eigene Achse drehen können. Abbildung 8 zeigt die Planetenkugelmühle mit installiertem Becher in der Ausgangsposition und zu Beginn einer Rotationsbewegung.



Abbildung 8. Links: Basisplatte mit montiertem Mahlbecher in Ausgangsposition. Rechts: Basisplatte mit montiertem Mahlbecher mit angedeuteter Rotationsbewegung. Die gegenläufigen Drehrichtungen von Basisplatte und Mahlbecher sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Bewegung der Kugel im Inneren der Mahlbecher und der damit verbundene Energieeintrag sind abhängig von der Rotationsgeschwindingkeit. In Abbildung 9 sind schematisch drei mögliche Bewegungsszenarien der Kugeln in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit dargestellt. Bei vergleichsweise niedrigen Umdrehungszahlen rollen die Kugeln aneinander entlang, türmen sich an einer Seite auf und rollen dann von einander ab. Bei höheren Drehzahlen türmen sich die Kugel so schnell auf, dass sie von der einen Wandseite zu anderen stürzen und dort aufschlagen. Dies führt auf der einen Seite zu einem hohen Energieeintrag in die Substanz, auf der anderen Seite zu einem erhöhten Verschleiß an Kugeln und Becher. Bei hohen Drehzahlen werden die Fliehkräfte so groß, dass die Kugeln entlang der Becherwände rollen.[60]

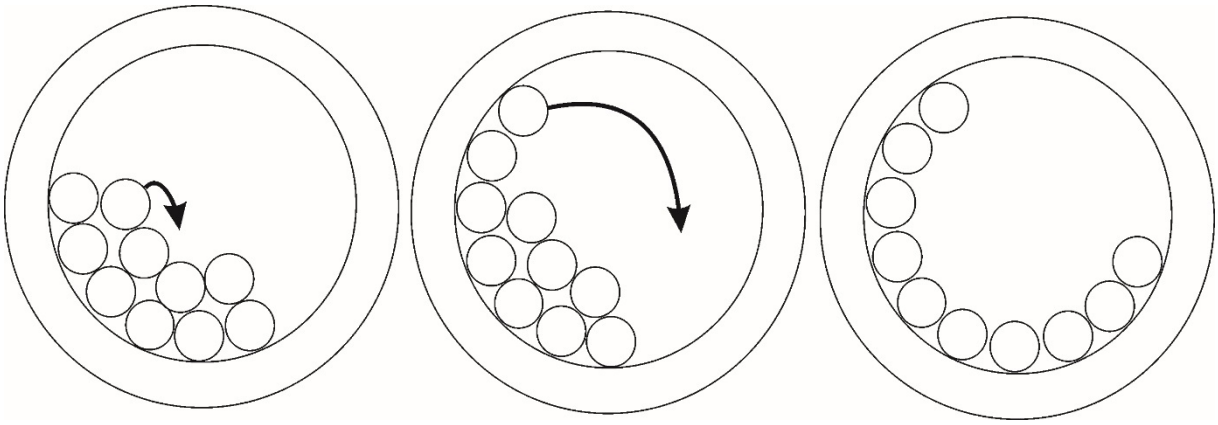


Abbildung 9. Bewegung der Kugeln im Inneren der Mahlbecher. Links: Bewegung der Kugeln bei geringen Drehzahlen. Mitte: Bewegung der Kugeln bei mittleren Drehzahlen. Rechts: Bewegung der Kugeln bei hohen Drehzahlen.

Im Allgemeinen führt eine höhere Drehgeschwindigkeit zu einer verkürzten Mahldauer und geringeren Partikelgrößen, jedoch steigt dadurch die Temperatur im Becher stärker an, was zu einer höheren Anzahl an Pausen führen kann. Die PULVERISETTE 7 *premium line* Planetenkugelmühle verfügt zusätzlich über einen *Reverse-Mode*, bei dem die Drehrichtung geändert werden kann. Dies ermöglicht eine noch bessere Homogenisierung der Probe. Eine Mahlperiode im *Reverse-Mode* sollte jedoch nicht länger als fünf Minuten sein, da sonst eine Beschädigung der Mechanik nicht ausgeschlossen werden kann. Die maximale Drehzahl der PULVERISETTE 7 *premium line* liegt bei 1100 Umdrehungen pro Minute. Dieser Maximalwert kann jedoch nur mit sehr kleinen Kugeln erreicht werden. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Kugeln mit einem Durchmesser von Ø = 10 mm ist die Drehzahl auf 850 Umdrehungen pro Minute limitiert. Neben der Rotationsgeschwindigkeit und der Mahldauer haben auch die Größe und das Material der Kugeln einen Einfluss auf die Partikelgröße. Kleinere Kugeln führen zu kleineren Partikelgrößen, da die Häufigkeit der Kollisionen aufgrund der höheren Oberfläche zunimmt. Es lassen sich jedoch nicht beliebig kleine Partikelgrößen erzielen, da ab ca. einer Partikelgröße von 20 µm die Oberflächeneffekte so groß werden, dass die Partikel aneinander „kleben“ und eine weitere Zerkleinerung nicht möglich ist. Um dennoch eine weitere Zerkleinerung zu erzielen, können Oberflächen aktive Stoffe wie Stearinsäure (2-3 Massen-%) oder Quarzsand (~2 Massen-%) hinzugefügt werden. Das Material der Kugeln und der Becherinlays sollte je nach Anwendung individuell gewählt werden, da die verschiedenen Materialien unterschiedliche Vor- und Nachteile bieten.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die für die PULVERISETTE 7 *premium line* verfügbaren Materialien und deren Vor- und Nachteile.[61]

Tabelle 3. Übersicht über die für die PULVERISETTE 7 *premium line* verfügbaren Materialien und deren Eigenschaften.

Material	**Hauptbestandteil des Werkstoffs**	**Dichte /g/cm^3**	**Abriebfestigkeit**	**Einsatzgebiet**
Achat	99.9 % SiO_2	2.65	gut	weiche bis mittel-harte Proben, metallfreie Mahlung
Sillziumnitrid	90 % Si_3N_4	3.25	extrem gut	abrasive Proben, metallfreie Mahlung
Sinterkorund	99.7 % Al_2O_3	3.9	bedingt gut	mittelharte, faserige Proben, metallfreie Mahlung
Zirkonoxid	96.2 % ZrO_2	5.7	sehr gut	faserige, abrasive Proben, metallfreie Mahlung
Gehärteter, rostfreier Stahl	16 - 18 % Cr	7.7	bedingt gut	mittelharte, spröde Proben
Wolframkarbid	93 % WC + 6 % Co	14.9	sehr gut	harte, abrasive Proben

Das Material der Kugeln und der Becherinlays muss aus dem gleichen Werkstoff sein, da diese unterschiedlich hart und beständig sind. Die Becherinlays und Kugeln, die in dieser Arbeit verwendet wurden, bestehen aus ZrO_2. Dieses bietet von den oben gelisteten Werkstoffen einen guten Kompromiss aus Dichte und Abriebsfestigkeit. Zusätzlich ist es inert gegenüber den meisten Chemikalien. Das Gesamtvolumen der verwendeten Becher beträgt 20 ml. Bei der Probenpräparation sollte darauf geachtet werden, dass das minimale Probenvolumen von einem Milliliter nicht unterschritten wird, da sonst der Abrieb der Kugeln stark zunimmt. Das maximale Probenvolumen beträgt neun Milliliter. Die Mahlbecher lassen sich luftdicht verschließen und ermöglichen so das Mahlen von luftempfindlichen Substanzen. Um diese luftdicht zu verschließen, wird ein Silikonring zwischen dem Deckel und dem unteren Teil des Mahlbechers eingelegt. Dabei ist zwingend auf die Orientierung des Silikonrings zu achten, da dieser einen Überdruckauslass besitzt, der den Becher von dem Bersten bewahren soll. Abbildung 10 zeigt die richtige Orientierung des Silikonrings im Mahlbecher.

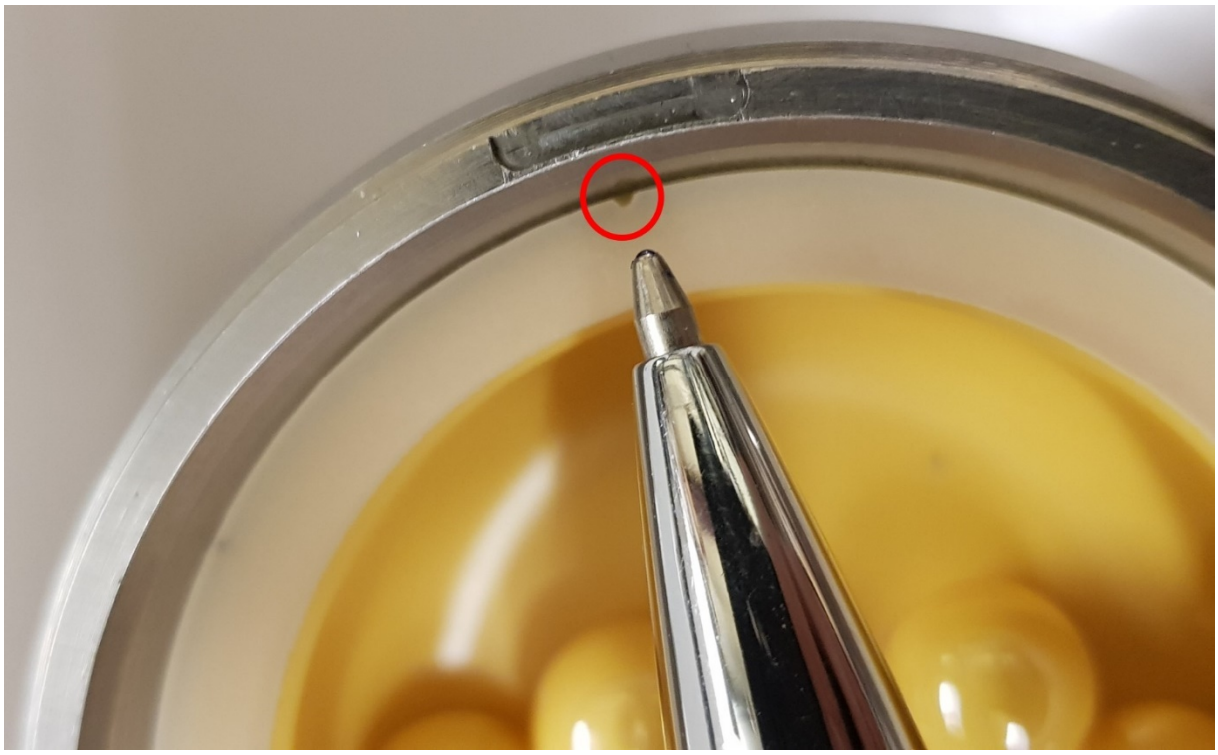


Abbildung 10. Silikonring im Mahlbecher mit korrekter Ausrichtung des Überdruckauslasses (roter Ring).

Durch die Verwendung von Kugelmühlen können beispielsweise organische Verbindungen ohne die Verwendung von Lösemitteln synthetisiert werden.[62, 63] Ein weiterer Vorteil dieser Geräte ist die Homogenität des Mahlprodukts. Da diese in der Regel sehr hoch ist, sind weitere Homogenisierungsschritte nach der Umsetzung oft nicht nötig. Auch lassen sich auf diesem Weg Verbindungen mit einer sehr speziellen Zusammensetzung wie beispielsweise $Li_7P_{2.9}S_{10.85}Mo_{0.01}$ darstellen.[64] Dies bietet einen entscheidenden Vorteil vor allem bei der Synthese von akalimetallhaltigen Verbindungen. Bei der Synthese dieser Verbindungen ist oft ein Verlust an Alkalimetall zu beobachten, da dies mit dem Containermaterial reagiert. Diese Vorteile konnten auch während der Synthese einiger der in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen beobachtet werden. Die Synthese von Na_8GeAs_4 dient dabei als ein praktisches Beispiel.

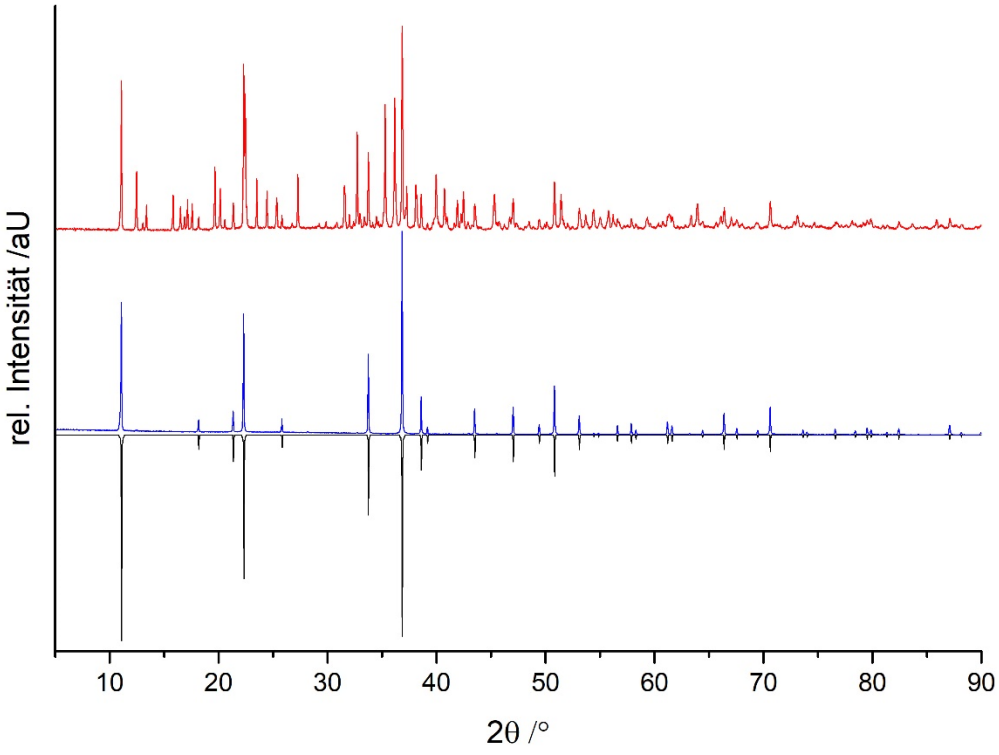


Abbildung 11. In negativen Intensitäten ist das berechnete Pulverdiffraktogramm von Na_8GeAs_4 gezeigt. Das blaue Pulverdiffraktogramm stammt vom Produkt eines Eduktgemenges aus der Kugelmühle, das rote Pulverdiffraktogramm von einem Produkt ohne vorherige Homogenisierung durch die Kugelmühle. Im roten Pulverdiffraktogramm sind deutlich Fremdreflexe der Verbindung $Na_{10}Ge_2As_6$ zu erkennen.[65]

Abbildung 11 zeigt die Pulverdiffraktogramme zweier Darstellungsversuche der Verbindung Na_8GeAs_4. In negativen Intensitäten (schwarz) ist das berechnete Pulverdiffraktogramm von Na_8GeAs_4 gezeigt. Wie auf den ersten Blick ersichtlich wird, zeigt das blaue Pulverdiffraktogramm gute Übereinstimmung mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Na_8GeAs_4. Dem entgegen sind im roten Pulverdiffraktogramm zwar die Reflexe der Hauptphase vorhanden, jedoch weist dies zusätzlich Nebenreflexe anderer Verbindungen wie $Na_{10}Ge_2As_6$ auf.[65] Das rote Pulverdiffraktogramm stammt von einem Ansatz, der bei der Reaktion der Elemente ohne Kugelmahlen gebildet wurde. Das blaue Diffraktogramm hingegen wurde von einem Produkt aufgenommen, bei dem die Elemente zuvor mittels Kugelmühle homogenisiert wurden. Es ist somit deutlich ein Einfluss auf die Produktbildung durch den Einsatz der Kugelmühle zu erkennen. Ein weiterer Hinweis auf die Homogenität des Elementgemenges ist die reproduzierbare Synthese aus einem Ansatz in verschiedenen Reaktionscontainern.

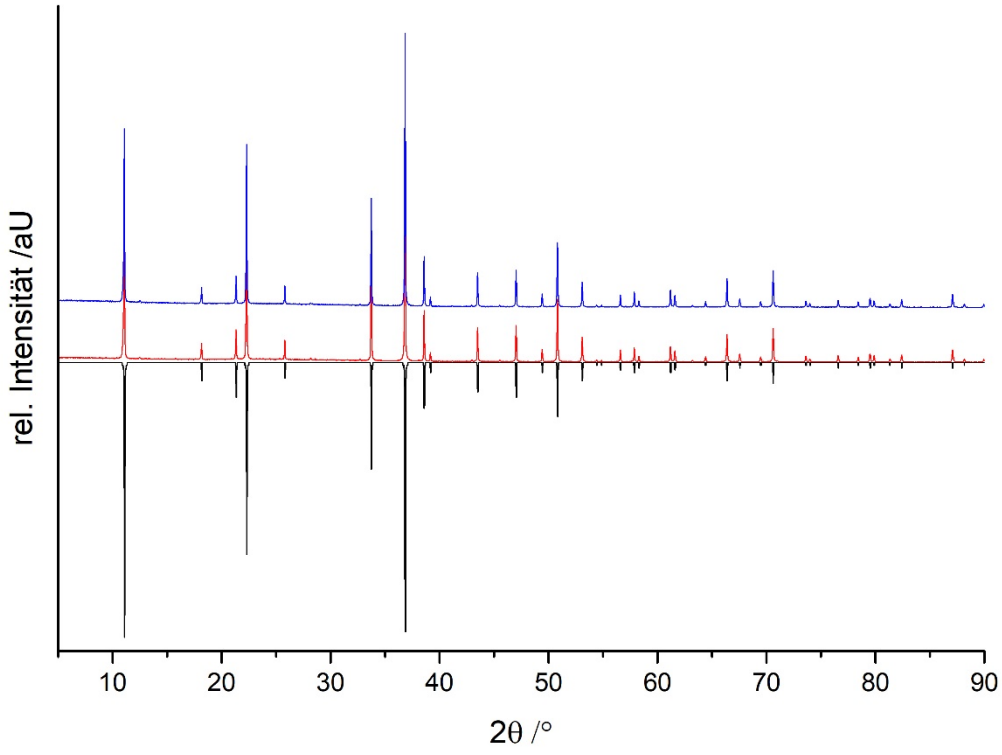


Abbildung 12. In negativen Intensitäten ist das berechnete Pulverdiffraktogramm von Na_8GeAs_4 gezeigt. Sowohl das blaue Pulverdiffraktogramm, als auch das rote Pulverdiffraktogramm wurden von Produkten eines Eduktgemenges aus der Kugelmühle aufgenommen, dass auf zwei unterschiedliche Ampullen aufgeteilt wurde.

Abbildung 12 zeigt die Pulverdiffraktogramme zweier Produkte eines Kugelmühl-Eduktgemisches, das auf zwei verschiedene Graphittiegel aufgeteilt und umgesetzt wurde. Es wird ersichtlich, dass die Produkte identisch sind, was für eine hohe Homogenität des Gemisches spricht und somit die Darstellung größerer Probenmengen erlaubt.

3. Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 4 zeigt eine Liste der verwendeten Chemikalien. Bei dem verwendeten Na_3As handelt es sich um ein amorphes Produkt einer nasschemischen Reaktion. Daher konnte die Reinheit nicht röntgenographisch bestimmt werden.

Tabelle 4. Liste der verwendeten Chemikalien mit Reinheit.

Substanz	**Reinheit**	**Form**	**Hersteller**
Arsen	gereinigt, phasenrein	Pulver	ChemPur
Germanium	gereinigt, phasenrein	Pulver	ChemPur
Natriumarsenid, Na_3As	-	Pulver	hergestellt*
Natrium	99 %	Stäbe	Riedel de Haen
Zinn	99.999 %	Pulver	Chempur
Silicium	99.9 %	Pulver	Alfa Aesar

*hergestellt von einem Mitarbeiter des Lehrstuhls von Prof. Dr. M. Scheer

3.1.1 Reinigung von Arsen

Das für die Synthesen verwendete Arsen wurde vor seinem Gebrauch mittels Sublimation von As_2O_3-Verunreinigungen befreit. Dazu wurde das grobe Arsenpulver in ein Schlenkrohr überführt und dieses in einem Röhrenofen auf 300 °C erhitzt. Abbildung 13 zeigt den Fortschritt der Reinigung nach wenigen Stunden.

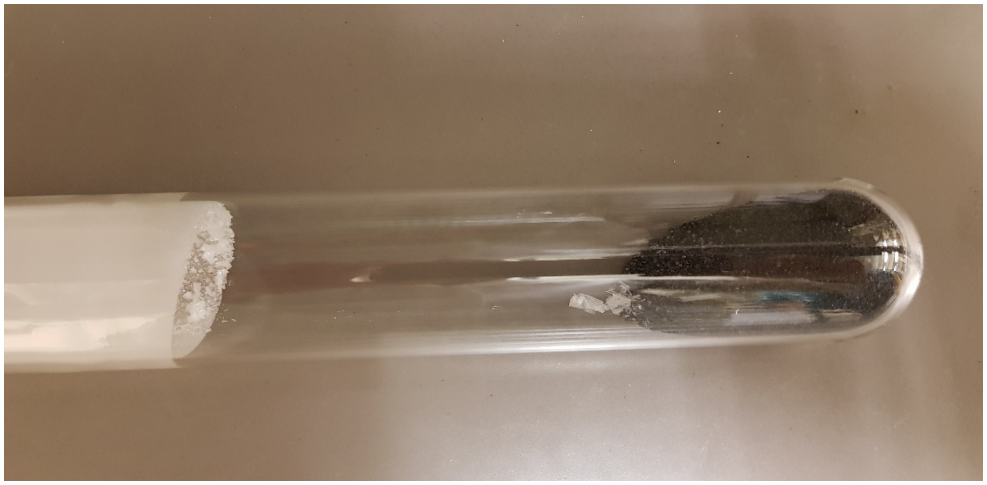


Abbildung 13. Apparatur zur Reinigung des käuflich erworbenen Arsens. Links im Schlenkrohr befindet sich das sublimierte As_2O_3, rechts das gereinigte Arsen.

Ans kalte Ende sublimierte das weiße Arsenoxid, das nun leicht abtrennt werden konnte. Um eine erneute Oxidation zu vermeiden, erfolgte die weitere Lagerung in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre.

3.1.2 Reinigung von Germanium

Das verwendete Germaniumpulver wurde vor seiner Verwendung im H_2-Strom gereinigt. Dazu wurde das Germaniumpulver in ein Porzellanschiffchen überführt und diese in ein Quarzrohr geschoben. Zu Beginn wurde der Ofen mit Argon gespült, um Luftsauerstoff zu verdrängen. Im Anschluss wurde der Ofen auf 600 °C geheizt und zum Argonstrom immer mehr Wasserstoff beigefügt, bis letztendlich ein Strom von reinem Wasserstoff über das Germanium strömte. Das durch die Reduktion entstehende Wasser kondensierte am Ende der Apparatur.

3.1.3 Darstellung von Na_3As

Zur Darstellung von Na_3As wurden Natrium (11.5 g, 0.500 mol) und Arsenpulver (12.0 g, 0.16 mol) zusammen in einen Rundkolben eingewogen und in **D**i**m**ethoxy**e**than (DME, ca. 300 mL) für 24 Tage unter Rückfluss umgesetzt, wobei Na_3As als schwarzer Feststoff ausgefallen ist. Die Suspension wurde über eine Fritte (P3) abfiltriert, mit DME gewaschen und unter Hochvakuum bei 400 °C (Heatgun) getrocknet. Die ganze Synthese wurde durch einen Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. M. Scheer durchgeführt.

3.2 Probenpräparation

Alle für diese Arbeit verwendeten und dargestellten Edukte und Verbindungen wurden in einer Glovebox der Firma *MBRAUN* unter Argonatmosphäre gehandhabt, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff oder Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Die Edukte wurden in der Glovebox mittels einer Analysewaage der Firma *Sartorius* mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm$ 0.1 mg eingewogen. Die Einwaage wurden mit einem Achatmörser homogenisiert, in Quarzampullen überführt, diese bis zu einem Druck von ca. $3.5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert und mittels eines Knallgasbrenners abgeschmolzen.

Da die verwendeten Chemikalien zum Teil mit den Ampullenwänden reagieren, wurden diese bis zu einer Reaktionstemperatur von 650 °C mit einer Graphitschicht aus pyrolisiertem Aceton geschützt. Bei Reaktionen über 650 °C wurden die Edukte in Tiegel aus Graphit oder Sigradur (Glaskohlenstoff) eingewogen, die daraufhin in eine Quarzampulle eingeschmolzen wurden. Die Umsetzung erfolgte in schräg gestellten Röhrenöfen bzw. in programmierbaren Muffelöfen bei individuellen Temperaturen und Heizraten.

3.3 Planetenkugelmühle

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Kugelmühle handelt es sich um eine Pulverisette7 *Premiumline* Planetenkugelmühle der Firma *Fritsch*. Die Kugelmühle besitzt zwei Mahlplätze, die aufgrund der hohen Drehzahlen parallel belegt werden müssen. Die verwendeten Mahlbecher besitzen ein Inlay bestehend aus Zirkondioxid, das aufgrund seiner Abriebsbeständigkeit und Inertheit gegenüber den meisten Chemikalien besonders geeignet ist. Eine Besonderheit der Kugelmühlbecher ist die Möglichkeit, diese luftdicht zu verschließen. Damit sind auch Mahlvorgänge mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen möglich. Um dies zu gewährleisten wurden die Mahlbecher stets in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre befüllt. Auch die Handhabung der gemahlenen Produkte erfolgte im

Anschluss an den Mahlvorgang in der Glovebox. Der verwendete Mahlbecher vor und nach einem Mahlvorgang ist in Abbildung 14 gezeigt.



Abbildung 14. Links: unbenutzter Mahlbecher mit Silikon-Dichtungsring. Rechts: Mahlbecher nach dem Mahlen einer Mischung von Elementarem Natrium, Silicium und Phosphor.

Bei den eingesetzten Kugeln handelt es sich, dem Becherinlay entsprechend, um Kugeln aus Zirkonoxid. Diese bieten einen guten Kompromiss aus Dichte, Abriebsbeständigkeit und Inertheit. Der Durchmesser der Kugeln beträgt Ø = 10 mm.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Für die rasterelektromikroskopische Untersuchungen und die EDX-Analyse wurde unter dem Lichtmikroskop einer der in dem Ansatz enthaltenen Kristalle separiert und auf den mit Kohlenstoff beschichteten Träger aufgeklebt. Der Träger wurde daraufhin in die Transportbox überführt und diese luftdicht verschlossen. Die Transportbox wurde dann im EVO MA15 Rasterelektronenmikroskop der Firma *Zeiss* installiert und im Anschluss evakuiert.

4. Analytische Methoden

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die pulverröntgenographischen Untersuchungen der Proben wurden an einem STADI-P Pulverdiffraktometer der Firma *Stoe & Cie GmbH* durchgeführt. Das Pulverdiffraktometer besitzt zwei identische Messplätze mit zwei verschiedenen Röntgenquellen. So standen für die Messung sowohl kurzwellige MoKα_1-Strahlung (λ = 0.70926 Å), als auch langwellige CuKα_1-Strahlung (λ = 1.540598 Å) zur Verfügung. Für die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wurde ein Germaniumeinkristall verwendet. Für die Kalibrierung der Intensitäten wurde Silicium als externer Standard eingesetzt. Die Reflexintensitäten wurden in Transmissionsgeometrie mittels eines Dectris Mythen 1K Detektors mit einer Schrittweite von 2θ = 0.015° ermittelt. Die Belichtungszeiten wurden individuell an die Probe angepasst. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Winkelbereich von $2° \leq 2\theta \leq 90°$ durchgeführt.

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Proben wurden diese in einer Glovebox in Markröhrchen (Ø = 0.3 mm bzw. 0.5 mm) präpariert. Dazu wurden die Substanzen mit Hilfe eines Achatmörsers zu feinen Pulvern zerrieben und in die Glaskapillaren eingefüllt. Die Kapillaren wurden mit Silikonfett luftdicht verschlossen und am Nadelbrenner abgeschmolzen.

Für die Indizierung und Verfeinerung der Reflexe wurde überwiegend das Programmpaket *WinXPOW* [66] der Firma *Stoe & Cie GmbH* verwendet. Alternativ dazu wurden u.a. auch die Programme *Jana2006*[67] und *Match!*[68] für die Auswertung der Pulverdiffraktogramme benutzt. Die Profilanpassung der Röntgenpulverdaten, die Strukturlösung und die Strukturverfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programms *Jana2006* und dem darin implementierten Programm *Superflip*[69].

4.2 Einkristallröntgendiffraktometrie

Die Selektion und Probenpräparation geeigneter Einkristalle erfolgte in einer Glovebox unter Argonschutzgasatmosphäre. Für die Selektion der Einkristalle wurde ein an der Glovebox montiertes Lichtmikroskop benutzt. Die Kristalle wurden aus dem Ansatz separiert und in ein mit Mineralöl gefülltes Schälchen überführt. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden die Kristalle unter einem Lichtmikroskop auf einen Nylonloop aufgebracht und dieser auf dem jeweiligen Diffraktometer an einem Goniometerkopf befestigt. Für temperaturabhängige Messungen stand ein Cryosystem der Firma *Oxford* zur Verfügung. Die Messtemperatur wurde dem Experiment entsprechend im Bereich von $105\ K \leq T \leq 295\ K$ angepasst.

Die Messungen wurden an verschiedenen Diffraktometern der Firma *Rigaku Oxford Diffractions,* je nach Fragestellung und Verfügbarkeit, durchgeführt. Bei einem der Geräte handelt es sich um ein SuperNova Vier-Kreis-Diffraktometer mit integriertem Eos Detektor mit MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Weitere Messungen wurden an einem Xcalibur Gemini-Diffraktometer mit Atlas S2 Detektor durchgeführt, bei dem sowohl MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) als auch CuKα-Strahlung (λ = 1.54184 Å) zur Verfügung standen. Neben den bereits oben beschriebenen Diffraktometern wurden auch GV50 Diffraktometer mit Titan S2

Detektor verwendet. Besonderheit dieses Diffraktometers war die geänderte Spiegelkammer, durch die mit CuKβ-Strahlung (λ = 1.39222 Å) eine dritte Wellenlänge zur Verfügung stand.

Die Indizierung der gemessenen Reflexintensitäten, gefolgt von der Datenreduktion wurde mit dem Programm *CrysalisPro*[70] durchgeführt. Auch die analytische bzw. nummerische Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von *CrysalisPro* vorgenommen. Die Strukturlösung aus den Daten erfolgte mit dem in *Jana2006* integriertem Programm *Superflip*[69] basierend auf *chargeflipping* Methoden. Die Strukturverfeinerung erfolgte ebenfalls durch die Nutzung von *Jana2006*. Für die Erstellung der in dieser Arbeit dargestellten Strukturbilder wurde das Programm *Diamond4*[71] verwendet. Alternativ dazu erfolgte die Visualisierung der Kristallstrukturen mit dem Programm *Endeavour*[72].

4.3 Impedanzspektroskopie

Impedanzmessungen wurden mit Hilfe einer Impedanzanlage der Firma *Zahner* durchgeführt. Es handelt sich um eine Zahner Im6-, die zu einer Zahner Zennium-Impedanzanlage aufgerüstet wurde. Ein Teil des Messaufbaus bestehend aus Röhrenofen und Messzelle befand sich aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen in einer Glovebox unter Argonschutzgasatmosphäre. Die Konfiguration und Steuerung der Messungen erfolgten über die Software *Thales Flink*.[73] Für die Aufnahme temperaturabhängiger Spektren stand ein Eurotherm2404-Regler außerhalb der Glovebox zur Verfügung, der über das Programm *NETVI* aus der *Thales Flink* Software programmiert und gesteuert werden konnte. Die für die Kontaktierung des Messstandes benötigten Kabel waren über spezielle Adaptermodule in die Glovebox integriert. Für eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Aufbaus soll an dieser Stelle auf frühere Arbeiten von *Huber*[74] oder *De Giorgi*[57] verwiesen sein.

Um an den synthetisierten Verbindungen temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen, wurden die Proben mittels eines Achatmörsers zu feinen Pulvern verrieben und diese im Anschluss mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu Tabletten gepresst. Die Proben wurden dazu in Stahlpresswerkzeuge eingefüllt und mit einem Druck von ca. sechs Tonnen über einen Zeitraum von zehn Minuten gepresst. Der Innendurchmesser der Presswerkzeuge betrug acht Millimeter. Nach der zehnminütigen Presszeit wurde der Druck langsam abgelassen, der Pressling vorsichtig aus dem Presswerkzeug entfernt und im Anschluss dessen Dicke und Masse bestimmt. Aus den ermittelten Werten für Dicke und Masse wurde daraufhin der Dichtefaktor ρ_{Pr} des Presslings bestimmt, der als Korrekturfaktor bei der Berechnung der Leitfähigkeit berücksichtigt werden muss. Zusammen mit der röntgenographischen Dichte ρ_x der Verbindung konnte der Gesamtkorrekturfaktor ρ_{ges} gemäß Gleichung 4.3 berechnet werden.

$$\rho_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{V_{Pr}} \tag{4.1}$$

$$\rho_x = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \tag{4.2}$$

$$\rightarrow \rho_{ges} = \frac{\rho_{Pr}}{\rho_x} \tag{4.3}$$

Um den Einfluss der Korngrenzeffekte möglichst gering zu halten, sind Presslinge mit einer Dichte von mindestens 90 % der röntgenographischen Dichte erstrebenswert.

Die Kontaktierung des Presslings erfolgte nach folgendem Schema:

Al_2O_3 | Pt-Elektrode | Au-Plättchen | Presslling | Au-Plättchen | Pt-Elektrode | Al_2O_3

Ein Schema der verwendeten Messzelle ist in Abbildung 15 abgebildet. Sie wurde basierend auf dem Entwurf von *Freudenthaler* von den Glasbläsern und der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt.[75]

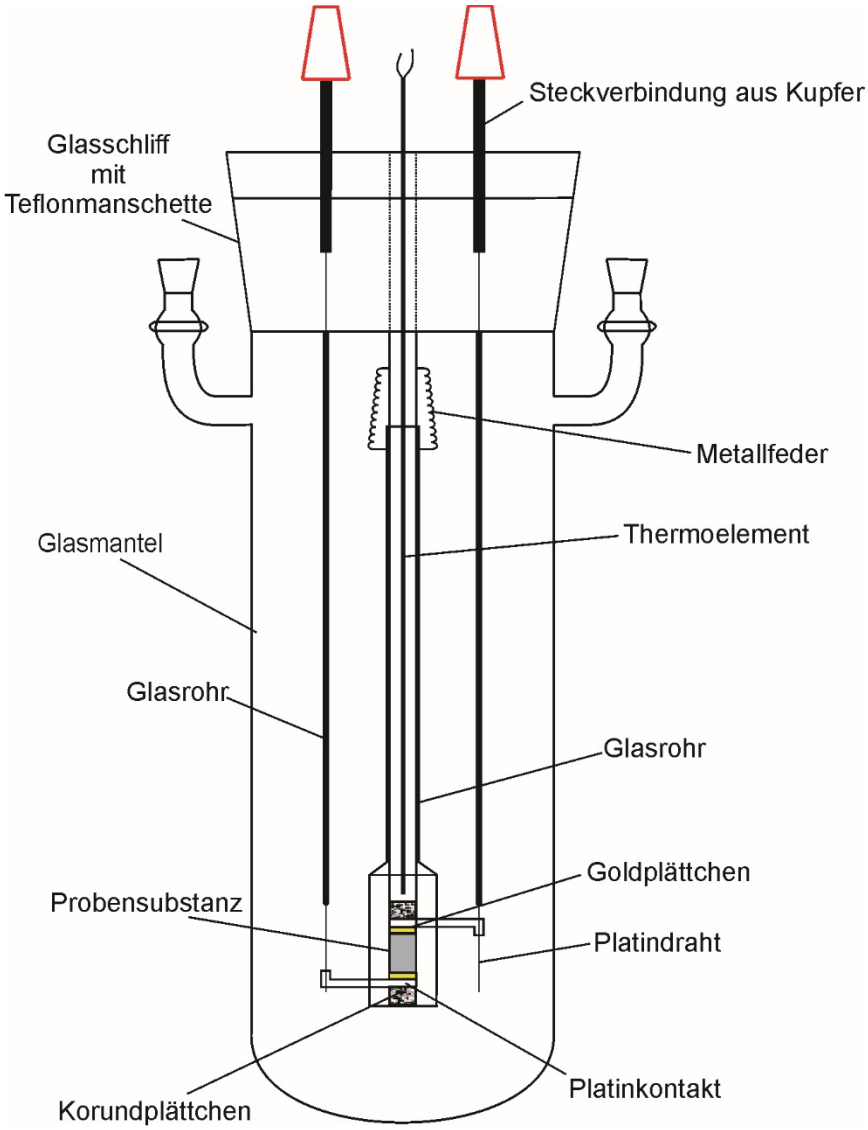


Abbildung 15. Schematischer Aufbau der Messzelle mit installierter Probe.

Abbildung 16 links zeigt den Teil des Messstandes, der sich innerhalb der Glovebox befand, Abbildung 16 rechts den Teil, der sich außerhalb der Glovebox befand und für die Programmierung und Steuerung der Anlage benötigt wurde.

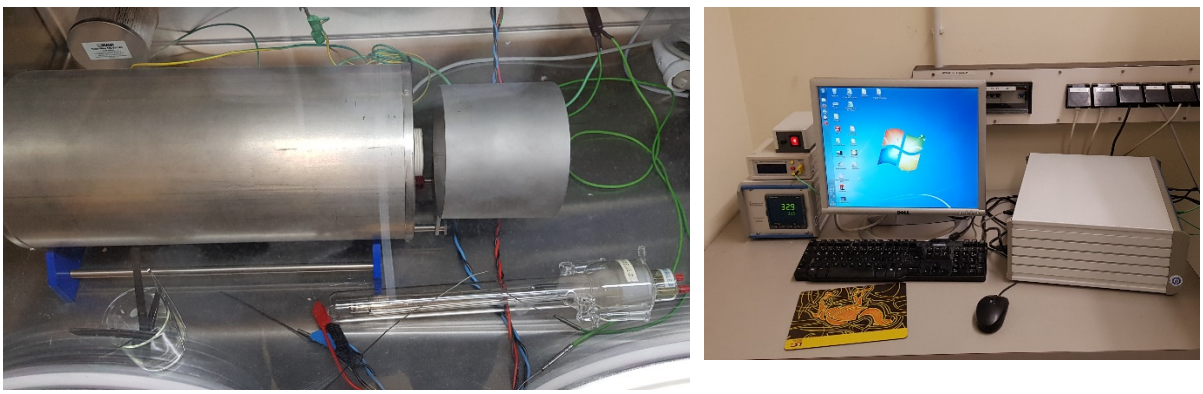


Abbildung 16. Links: Teil des Messstandes in der Glovebox mit Messzelle und Röhrenofen. Rechts: Teil des Messstandes außerhalb der Glovebox.

Während der Messung befand sich die Messzelle in dem oben gezeigten Röhrenofen. Grundsätzlich wurden je zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen von jeder Probe im Frequenzbereich von 1 Hz – 300 kHz gemessen. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 50 °C und 300 °C. Im ersten Zyklus wurde die Temperatur dabei in 20 °C-Schritten geändert, im zweiten Zyklus wurden die Intervalle auf 10 °C-Schritte reduziert. Nach jeder Temperaturänderung folgte eine Haltezeit von 20 Minuten, damit sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befand. Die zwanzigminütige Haltezeit begann, sobald die Zieltemperatur in einem Toleranzbereich von $\pm$ 2.0 °C konstant gehalten wurde. Der erste Zyklus diente im Allgemeinen dazu, Mikrorisse in der kaltgepressten Probe zu verringern und somit die Kontaktierung zu verbessern.

Die Visualisierung und Auswertung der Daten erfolgten mit dem Programm *Thales Flink* der Firma *Zahner*. Mit Hilfe dieser Software konnten geeignete Ersatzschaltbilder erstellt und diese an die ermittelten Daten angepasst werden. Die Auswertung der Spektren erfolgte dabei anhand von Bode- (Impedanz- u. Phasenkurve vs. Frequenz) bzw. Nyquistdiagrammen (Imaginärteil vs. Realteil der Impedanz). Die so ermittelten Werte für die Widerstände wurden daraufhin zu Berechnung des spezifischen Widerstandes in ein Exceltemplat eingefügt. Die Berechnung des spezifischen Widerstands erfolgte dabei basierend auf dem gemessenen Widerstand R_{gem}, dem Dichtefaktor ρ und der Probengeometrie des Presslings nach folgender Gleichung:

$$R_{spez} = \frac{R_{gem} \cdot A \cdot \rho}{d} \tag{4.4}$$

Dabei stellt *A* die Fläche und *d* die Dicke des Presslings dar. Da die Leitfähigkeit proportional zum reziproken Widerstand ist, lässt sich die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} leicht über die Gleichung (4.5) aus dem spezifischen Widerstand berechnen.

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}} \tag{4.5}$$

Aus den ermittelten Werten für die spezifische Leitfähigkeit kann mit Hilfe der Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergie E_A für den Ladungstransport berechnet werden.

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot e^{(\frac{-E_a}{T \cdot k_B})} \tag{4.6}$$

Durch Logarithmieren der Gleichung lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie herstellen. Aus der Steigung des resultierenden Graphen lässt sich so die Aktivierungsenergie bestimmen.

$$\ln \sigma_{spez} = ln\ \sigma_0 + (\frac{-E_a}{T \cdot k_B}) \tag{4.7}$$

4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektromikroskopischen Aufnahmen wurden an einem EVO MA15 Rasterelektronenmikroskop der Firma *Zeiss* vorgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine LaB_6-Kathode. Für die Steuerung des Rasterelektronenmikroskops und die Erstellung der rastermikroskopischen Aufnahmen wurde das Programm *SmartSEM*[76] der Firma *Zeiss* verwendet.

An das Rasterelektronenmikroskop EVO MA15 war ein EDX-Modul (**E**nergy-**D**ispersive **X**ray Analysis, EDXA) montiert. Dabei handelte es sich um einen Quantax200-Z30 EDX Detektor der Firma *Bruker* mit einer Auflösung von 129 eV bei MnKα. Für die quantitative Bestimmung und Auswertung der EDX-Analyse wurde das Programm *Quantax ESPRIT*[77] der Firma *Bruker* verwendet.

4.5 Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen wurden von Herrn Dr. Florian Pielnhofer durchgeführt und sollen ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen dargestellt werden. Da sich diese Arbeit auf die experimentellen Ergebnisse konzentriert, soll an dieser Stelle auf einen theoretischen Hintergrund verzichtet werden. Die Berechnung der elektronischen Bandstrukturen erfolgte durch theoretische Rechnung unter Verwendung der **D**ichte**f**unktional**t**heorie (DFT). Die Bandstrukturrechnungen wurden mit dem Programm FPLO Version 14[78] durchgeführt. Unter der Verwendung verschiedener LCLO-Ansätze (**l**inear **c**ombination of **l**ocal **o**rbitals) erfolgte die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung bei Verwendung minimaler Basissätze. Die Beschreibung von Korrelations- und Austauschwechselwirkungen erfolgte mit dem PBE-Funktional[79] des generalized gradient approximation (GGA) Funktionals[79] bzw. des LDA-Funktionals in der Perdew-Wang Parametrisierung[80]. Für die Berechnungen mit dem FPLO-Programm wurden stets die experimentell ermittelten Gitterparameter verwendet. Im Na-Ge-As-System wurden zusätzlich noch Energieunterschiede für verschiedene Konfigurationen berechnet. Die Modellierung erfolgte mit dem Programm CRYSTAL17[81]. Ausgehend von den experimentellen Gitterparametern wurden vollständige Strukturoptimierungen durchgeführt. Für die Optimierungen wurde ebenfalls das PBE-Funktional mit der D3-Dispersionskorrektur nach Grimme verwendet.[82-84] Die Anzahl der K-Punkte betrug 6x6x6 für $Na_2Ge_7As_7$ und 8x8x8 für $NaGe_3As_3$. Das Konvergenzkriterium für das selbstkonsistente Feld (**S**elf **C**onsistent **F**ield) wurde auf 10^{-8} Hartree festgelegt. Die elektronische Struktur wurde ebenso mit CRYSTAL 17 berechnet.

5. Das System Na-Ge-As

5.1 Literaturübersicht

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Darstellung neuer, zu den Natriumarsenidosilicaten isotypen Natriumarsenidogermanate untersucht. Eine Darstellung von neuen Natrium-arsenidogermanaten war bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht erfolgreich. Dennoch konnten während der Darstellungsversuche die neuen Verbindungen $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$), $Na_2Ge_7As_7$ und $NaGe_3As_3$ dargestellt und charakterisiert werden. Einige der hier vorgestellten Verbindungen weisen strukturelle Ähnlichkeit zu der binären Verbindung GeAs auf. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Interkalationsverbindungen, bei denen zwischen GeAs-Schichten Natriumatome eingelagert sind und so die GeAs-Schichten räumlich voneinander getrennt werden. Das erste und bisher einzige bekannte Natrium-Germanium-Arsenid $NaGe_6As_6$ wurde 2016 von *Khatun* et al. dargestellt und charakterisiert.[85] Die Autoren gehen aufgrund von UV/Vis-Messungen und Bandstrukturrechnungen davon aus, dass es sich dabei um einen n-dotierten Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 0.58 eV handelt und ein Transfer der Elektronen vom Natrium auf die GeAs-Schichten stattfindet. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) handelt es sich ebenfalls um Schichtverbindungen, die strukturelle Ähnlichkeit zu $NaGe_6As_6$ aufweisen. Neben den oben beschriebenen Schichtverbindungen konnten noch weitere, nicht schichtartige Verbindungen mit einem Ge : As Verhältnis von 1 : 1 dargestellt und charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um die Verbindungen $Na_2Ge_7As_7$ und $NaGe_3As_3$, die zweidimensionale Ringsysteme bzw. Röhren ausbilden. In Abbildung 17 ist mit den Elementarzellen von $NaGe_6As_6$ und $NaGe_3As_3$ jeweils ein Vertreter der schichtbildenden und ringbildenden Na-Ge-As-Verbindungen zur Veranschaulichung dargestellt.

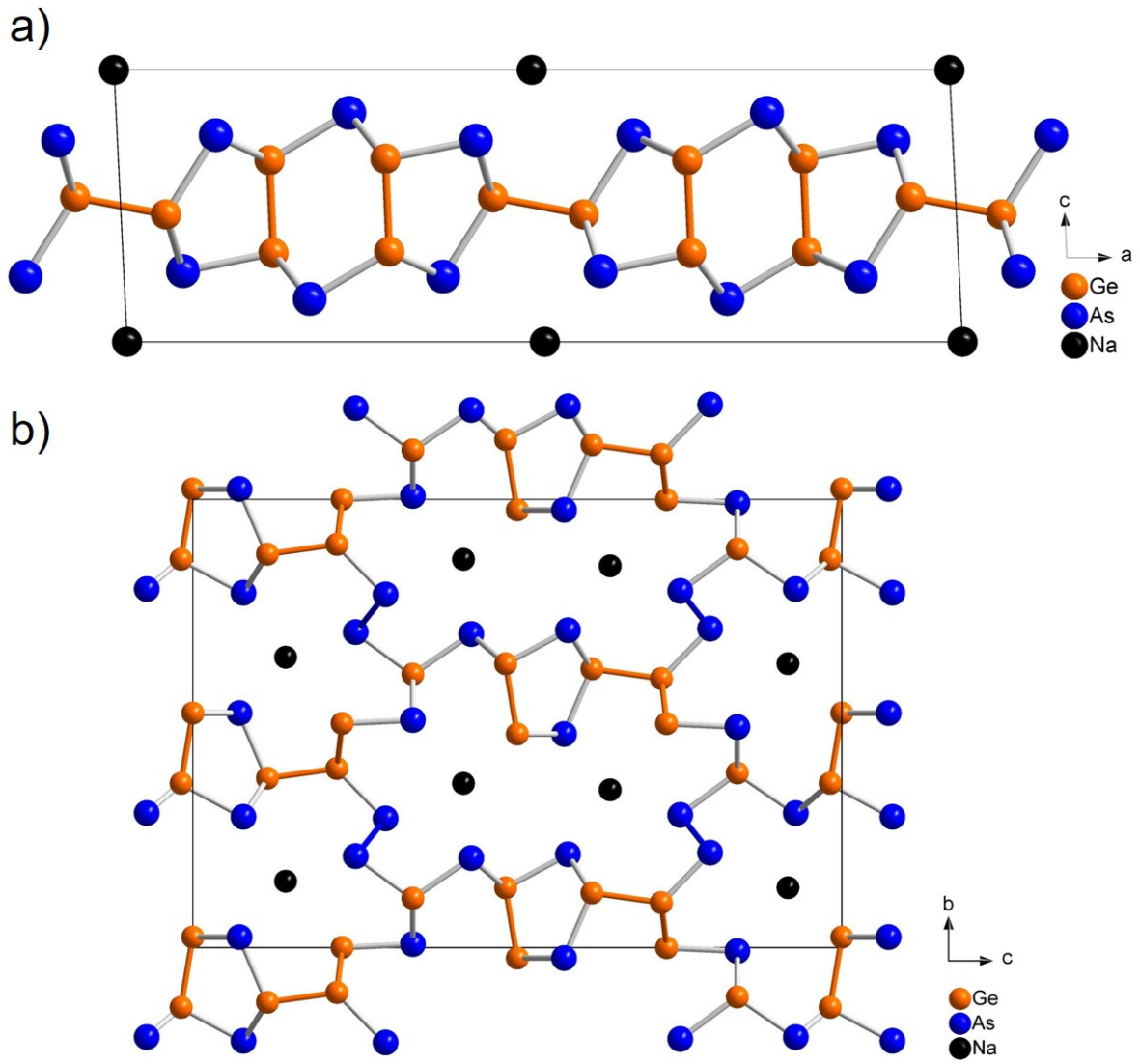


Abbildung 17. Elementarzellen des schichtbildenden $NaGe_6As_6$ (a)) und des ringbildenden $NaGe_3As_3$ (b)).

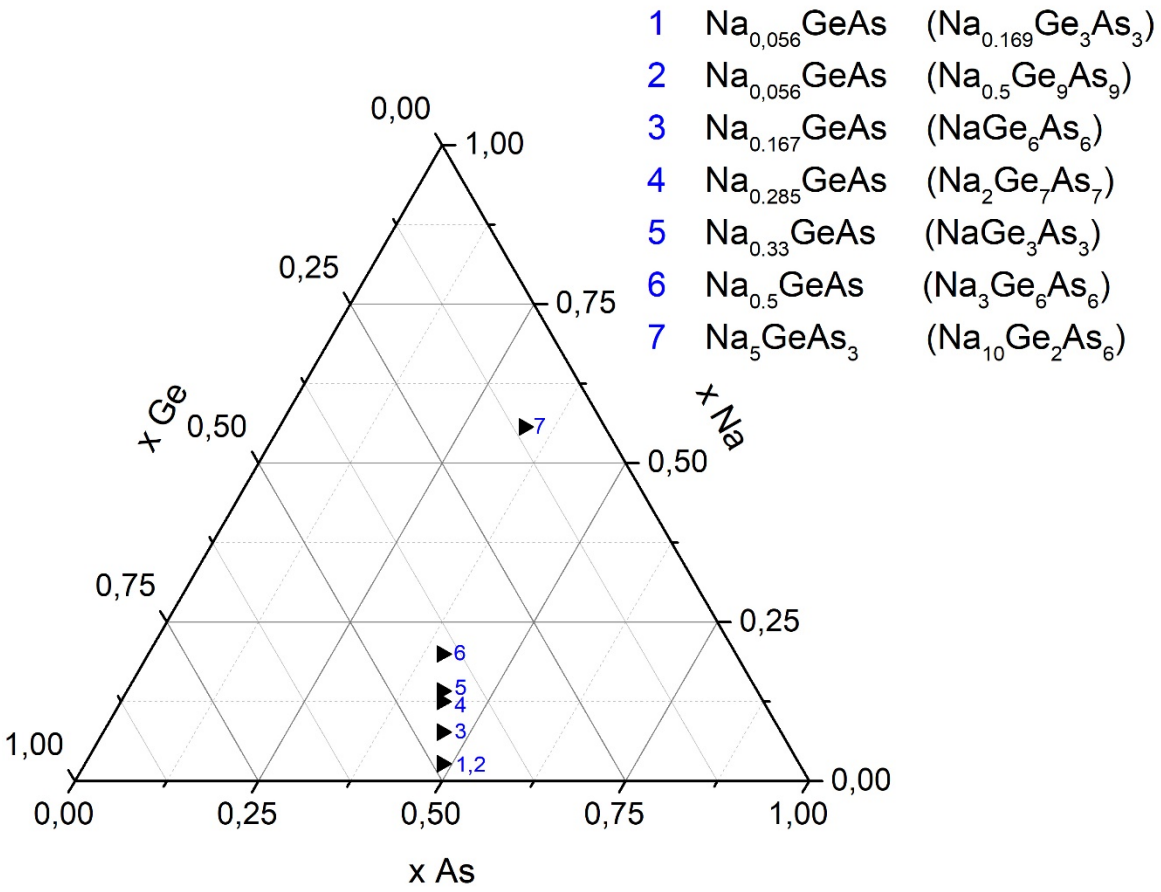


Abbildung 18. Ternäres Phasendiagramm des Systems Natrium, Germanium und Arsen.

Abbildung 18 zeigt das ternäre Phasendiagramm des Systems Na-Ge-As. Wie bei Betrachtung von Abbildung 18 ersichtlich wird, weisen die meisten Verbindungen im System Na-Ge-As ein As : Ge Verhältnis von 1 : 1 auf. Einzig die Verbindung $Na_{10}Ge_2As_6$ folgt diesem Trend nicht. Hauptstrukturmerkmal von $Na_{10}Ge_2As_6$ sind Ge_2As_6-Einheiten bestehend aus kantenverknüpften $GeAs_4$-Tetraedern (s. Abbildung 19). Die Verbindung $Na_{10}Ge_2As_6$ ist somit strukturell stark unterschiedlich im Vergleich zu den übrigen Repräsentanten des Na-Ge-As-Systems. Zusätzlich zu den bereits oben genannten Verbindungen ist eine weitere Verbindung mit der Zusammensetzung $NaGeAs_3$ in der Literatur bekannt.[86] Jedoch konnte von dieser Verbindung lediglich der Molekülionenpeak im Massenspektrometer ermittelt werden und eine strukturelle Charakterisierung steht noch aus.

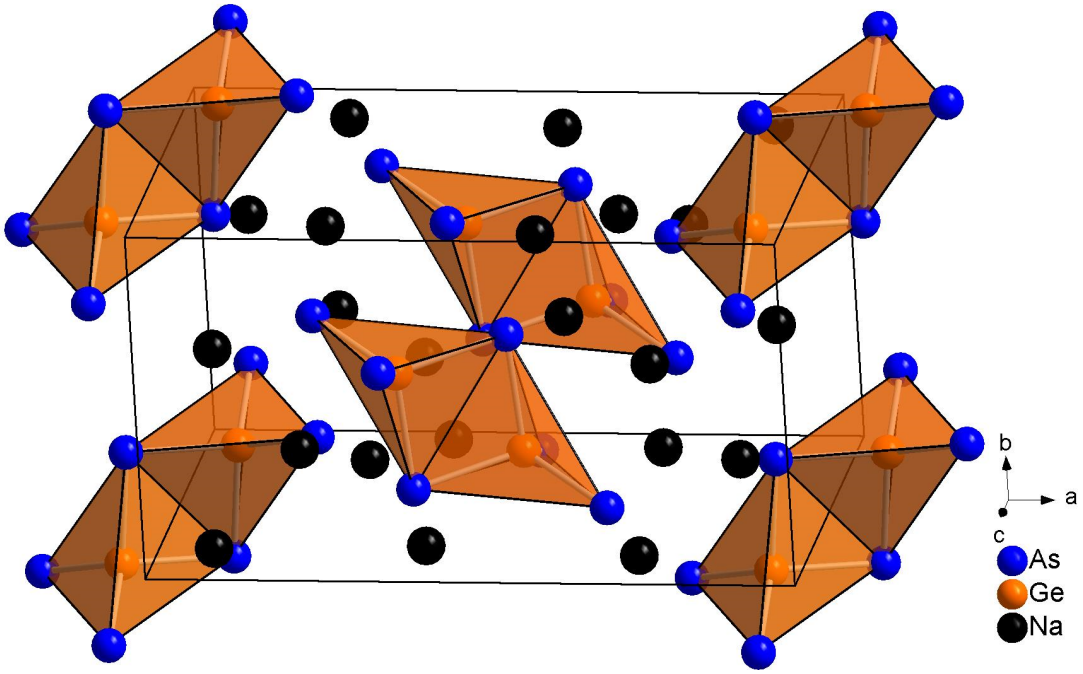


Abbildung 19. Elementarzelle von $Na_{10}Ge_2As_6$.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über bereits bekannte Vertreter in den Systemen M^I-Ge-As (M^I = Alkalimetall).

Tabelle 5. Überblick über bereits literaturbekannte Verbindungen in den Systemen *M*-Ge-As (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs).

Li	Na	K	Rb	Cs
$Li_{1.67}Ge_{0.33}As$[87]	$NaGe_6As_6$[85]	KGe_3As_3[89]	$RbGe_3As_3$[89]	Cs_5GeAs_3[92]
$Li_{0.9}Ge_{2.9}As_{3.1}$[88]	$Na_{10}Ge_2As_6$[65]	K_2GeAs_2[90]		
	$NaGeAs_3$[86]	$K_2Ge_3As_3$[91]		

In den nächsten Kapiteln werden Synthese und Struktur der einzelnen Verbindungen detailliert beschrieben. Ergänzend werden die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen auf DFT Niveau zu $Na_3Ge_6As_6$ diskutiert.

5.2 Problematik der Strukturaufklärung, Strukturbeschreibung und der Quantifizierung mittels Röntgenstrahlung von Natrium-Germanium-Arseniden

Zu Beginn dieses Kapitels sei kurz auf die Problematik der Strukturaufklärung von Natrium-Germanium-Arseniden mittels Röntgenstrahlung verwiesen. Aufgrund des nur sehr geringen Unterschieds der Gesamtelektronenzahl von Germanium (32 e^-) und Arsen (33 e^-), ist eine exakte Unterscheidung der beiden Elemente mittels Röntgenstrahlung an Laborquellen nur sehr eingeschränkt möglich. Auch kann durch die sehr ähnliche Elektronegativität von Germanium (*EN* = 2.01) und Arsen (*EN* = 2.18) keine genaue Voraussage über das Bindungsverhalten getroffen werden. Die im Folgenden dargestellten Strukturbeschreibungen basieren auf Überlegungen bezüglich des Koordinationsverhaltens der betrachteten Elemente, der daraus resultierenden formalen Oxidationsstufen und stützen sich zusätzlich auf DFT Rechnungen, die bei der Entscheidungsfindung wichtige Anhaltspunkte lieferten. Des Weiteren wurden EDX-Messungen mittels Rasterelektronenmikroskop an den meisten Verbindungen vorgenommen, bei denen die oben erwähnte Problematik unter Verwendung eines GeAs- bzw. $GeAs_2$-Standards weitestgehend eliminiert werden konnte (s. Kapitel Rasterelektronenmikroskopie).

5.3 Die Verbindung $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$)

5.3.1 Darstellung

Die Verbindung $Na_3Ge_6As_6$ konnte durch eine Festkörperreaktion bei 600 °C aus Na_3As, Ge und As erhalten werden. Dazu wurden die Edukte einer Zusammensetzung von $Na_{3.3}Ge_6As_6$ entsprechend abgewogen und in einen Kugelmühlbecher überführt. Die Gesamtmasse betrug 1 g. Das Startgemisch wurde daraufhin mittels Planetenkugelmühle bei 500 rpm (**r**evolutions **p**er **m**inute) 24 Zyklen lang homogenisiert. Ein Zyklus bestand dabei aus einer Rotationszeit von fünf Minuten gefolgt von einer zweiminütigen Abkühlpause, bei der die Rotationsgeschwindigkeit 100 rpm betrug. 0.3 g dieser Reaktionsmischung wurden in eine Quarzampulle überführt, diese evakuiert und abgeschmolzen. Darauf folgte eine Umsetzung bei 600 °C für sechs Tage, wobei die Heizrate 3.0 °C/min betrug. Nach der Reaktionszeit von sechs Tagen wurde der Ofen mit 0.3 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. $Na_3Ge_6As_6$ konnte in Form von schwarzen Nadeln von dem Reaktionsgemisch separiert werden. Eine phasenreine Synthese war bis zu Ende dieser Arbeit leider nicht möglich, da sich stets ein Gemisch aus binären Phasen wie GeAs oder $GeAs_2$ oder ternären Na-Ge-As-Verbindungen in Form von schwarzen Nadeln bildete.

5.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse

$Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) mit den Gitterparametern *a* = 19.955(1) Å, *b* = 3.838(1) Å, *c* = 9.577(1) Å und einem monoklinen Winkel *β* = 110.74(1)°. Das Volumen der Elementarzelle beträgt *V* = 686.0(1) Å^3. Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6. Kristallographische Daten zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) bei 123 K.

Verbindung	$Na_{0.5}GeAs$
Molmasse	159 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*m* (Nr. 12)
a	19.955(1) Å
b	3.838(1) Å
c	9.577(1) Å
β	110.74(1)°
V, Z	686.0(1) Å^3, 12
Absorptionskoeffizient *μ*(CuK*α*)	31.58 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.62 g·cm^{-3}
Diffraktometer	GV 50 mit Titan S2 Detektor
Strahlung Cu*Kα*	1.54184 Å
Absorptionskorrektur	numerisch, Gauss
Temperatur	123 K
2*θ*-Bereich	4.74 ≤ *2θ* ≤ 74.47
hkl-Bereich	-24 ≤ *h* ≤ 24
	-3 ≤ *k* ≤ 4
	-11 ≤ *l* ≤ 11
Anzahl Reflexe, R_{int}	803, 0.0557
unabhängige Reflexe	753
Parameter, Restraints	48, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	1.85
R1, wR2 (I > 2*σ*(*I*))	0.0402, 0.1145
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0419, 0.1166
Restelektronendichte	1.38, -1.62 e Å^{-3}

$Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) ist aus zwei Natriumlagen, drei Germaniumlagen und drei Arsenlagen aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 40 tabelliert.

Tabelle 7. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) bei 123K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	4*d*	1.0	0.3554(2)	0	0.6436(4)	0.026(1)
Na2	2*a*	1.0	0	0	0	0.044(2)
Ge1	4*i*	1.0	0.0444(1)	0	0.6263(1)	0.0143(4)
Ge2	4*i*	1.0	0.2883(1)	0	0.2137(1)	0.0236(4)
Ge3	4*i*	1.0	0.3561(1)	0	0.0461(1)	0.0237(4)
As1	4*i*	1.0	0.1585(1)	0	0.1194(1)	0.0173(4)
As2	4*i*	1.0	0.1669(1)	0	0.6188(1)	0.0151(3)
As3	4*i*	1.0	0.4782(1)	0	0.2358(1)	0.0153(3)

Vergleicht man die Anordnung der Arsenatome von $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) und $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) so lässt sich feststellen, dass die Arsenatome in beiden Verbindungen jeweils von zwölf weiteren Arsenatomen umgeben sind und somit in beiden Fällen eine dichteste Packung der Anionen vorliegt. Jedoch bildet sich in $NaGe_6As_6$ als Koordinationspolyeder ein verzerrtes Antikuboktaeder aus, wohingegen in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) ein stark verzerrtes, kuboktaedrisches Koordinationspolyeder vorliegt (s. Abbildung 20). Somit sind die Anionen in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) im Gegensatz zu $NaGe_6As_6$ statt in einer verzerrt hexagonal dichtesten Packung, in einer stark verzerrten kubisch dichtesten Packung angeordnet.

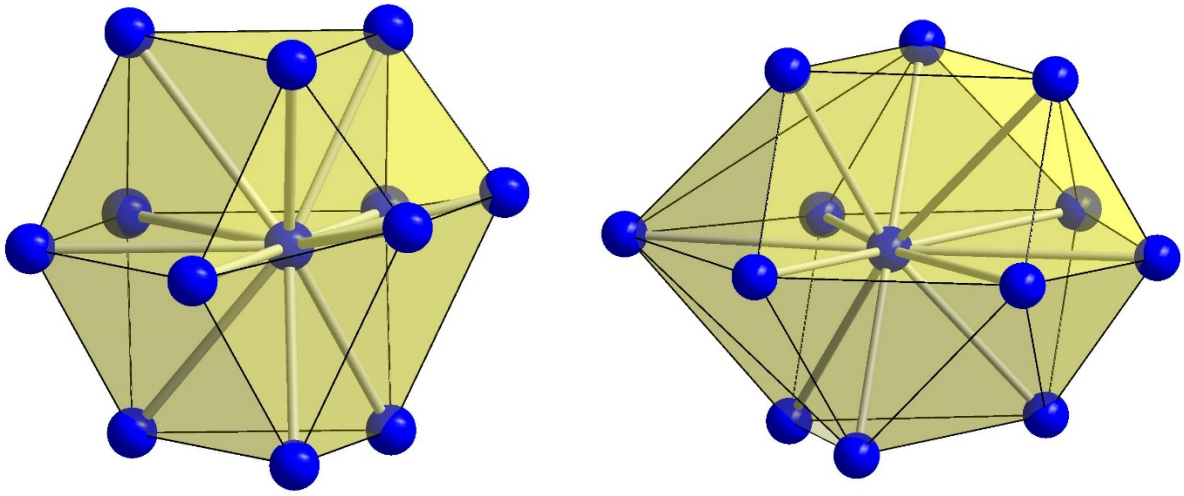


Abbildung 20. Antikuboktaedrisches Koordinationspolyeder um die Arsenatome in $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) (links) und kuboktaedrisches Koordinationspolyeder um Arsen in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) (rechts).

Jede der Ge_2-Hanteln ist von sechs As-Atomen umgeben und es bilden sich Schichten bestehend aus kondensierten Ketten von kantenverknüpften Oktaedern aus (s. Abbildung 21, a)). Geht man davon aus, dass die Ge_2-Hanteln die Hälfte der Oktaederlücken in einer kubisch dichtesten Packung von Arsenatomen besetzen, so ähnelt dieser Strukturausschnitt einer

verzerrten $CdCl_2$-Struktur (s. Abbildung 21, a) und b)). Dementsprechend ähneln die GeAs-Schichten in $NaGe_6As_6$ eher dem CdI_2- als dem $CdCl_2$-Strukturtyp.

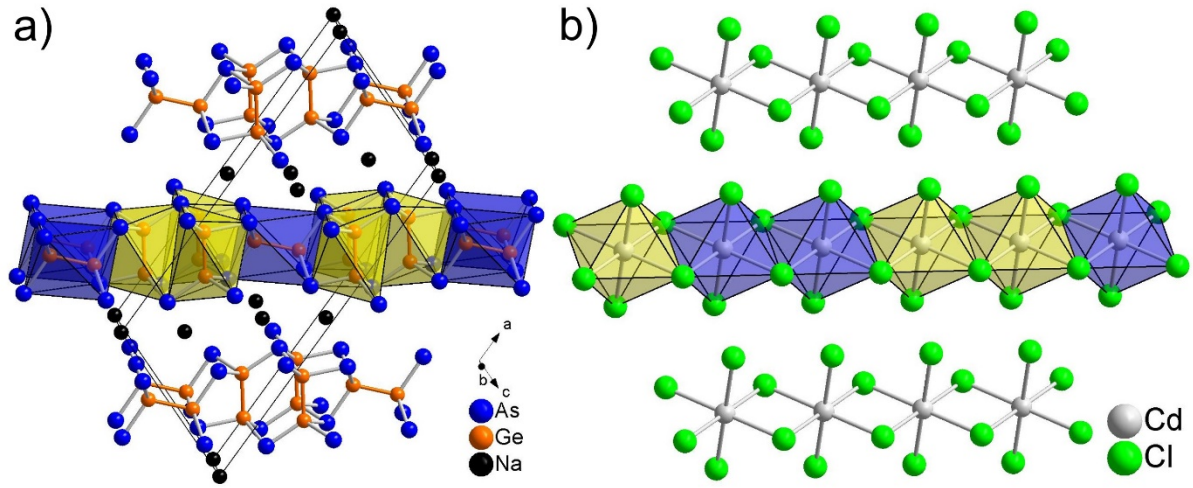


Abbildung 21. a): kondensierte Oktaeder um die zwei unterschiedlichen Ge_2-Hanteln. b): oktaedrische Koordinationspolyeder der Cadmiumlagen in $CdCl_2$.

Betrachtet man die Natriumkoordination in $Na_3Ge_6As_6$, so stellt man fest, dass beide Natriumlagen oktaedrisch von As-Atomen koordiniert sind. Die Natriumatome besetzen demnach die andere Hälfte der Oktaederlücken in der kubisch dichtesten Kugelpackung aus Arsenatomen. Somit lässt sich die Verbindung $Na_3Ge_6As_6$ besser als $Na_{1/2}(Ge_2)_{1/2}As$ schreiben. Auch lässt sich eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) und dem NaCl-Strukturtypen erkennen. Abbildung 22 gibt schematisch die strukturelle Verwandtschaft von $Na_{0.5}GeAs$ und NaCl wieder, die durch das Auffüllen der übrigen Oktaederlücken in der $CdCl_2$-Struktur durch Natrium (= Dummy: ?) entsteht.

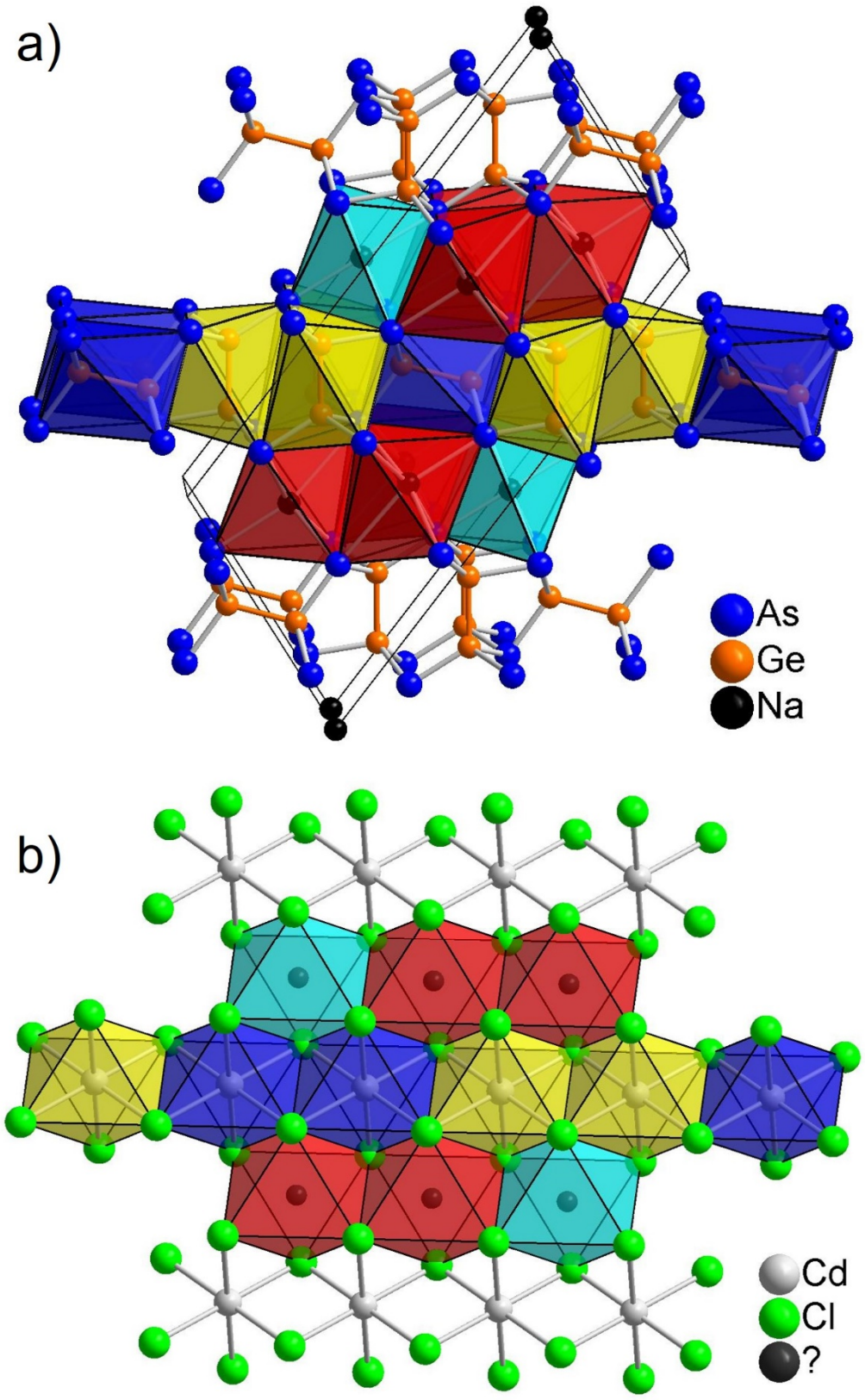


Abbildung 22. a): Elementarzelle von $Na_{0.5}GeAs$ mit oktaedrischen Koordinationspolyedern um den Ge_2-Hanteln und den Natriumatomen. b): Oktaedrische Koordination der Cadmiumatome in $CdCl_2$. Die andere Hälfte der Oktaederlücken ist exemplarisch mit Dummyatomen (?) besetzt, um die strukturelle Ähnlichkeit zu verdeutlichen.

Da in $Na_{0.5}GeAs$ alle Oktaederlücken einer kubischen dichtesten Packung besetzt sind, ist $Na_{0.5}GeAs$ das natriumreichste Natrium-Germanium-Arsenid mit vollständigen GeAs-Schichten. Eine weitere Erhöhung des Natriumgehalts führt zu einer Spaltung der GeAs-Schichten, wie es bei $K_2Ge_3As_3$ ($K_{0.67}GeAs$) beobachtet werden konnte.[91]

Hauptstrukturmerkmal von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) sind $[Ge_6As_6]$-Schichten, die durch Natriumatome räumlich voneinander getrennt sind. Die $[Ge_6As_6]$-Schichten sind isotyp zu den $[Ge_6As_6]$-Schichten der binären Verbindung GeAs und sind entlang *c* gestapelt. Die 2D-Ausbreitungsrichtung der Schichten verläuft entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Schichten sind aus zu Ethan analogen Ge_2As_6-Einheiten aufgebaut, die in zwei unterschiedlichen Orientierungen vorliegen. Beide Einheiten liegen jedoch in „staggered" Konformation vor. Dabei ist eine der Ge_2As_6-Einheiten so ausgerichtet, dass die Ge1-Ge1-Hantel nahezu parallel zur Ausbreitungsrichtung der Schichten orientiert ist, wohin gegen die Ge_2As_6-Einheiten um die Ge2-Ge3-Hanteln senkrecht zu Ausbreitungsrichtung orientiert sind (s. Abbildung 23).

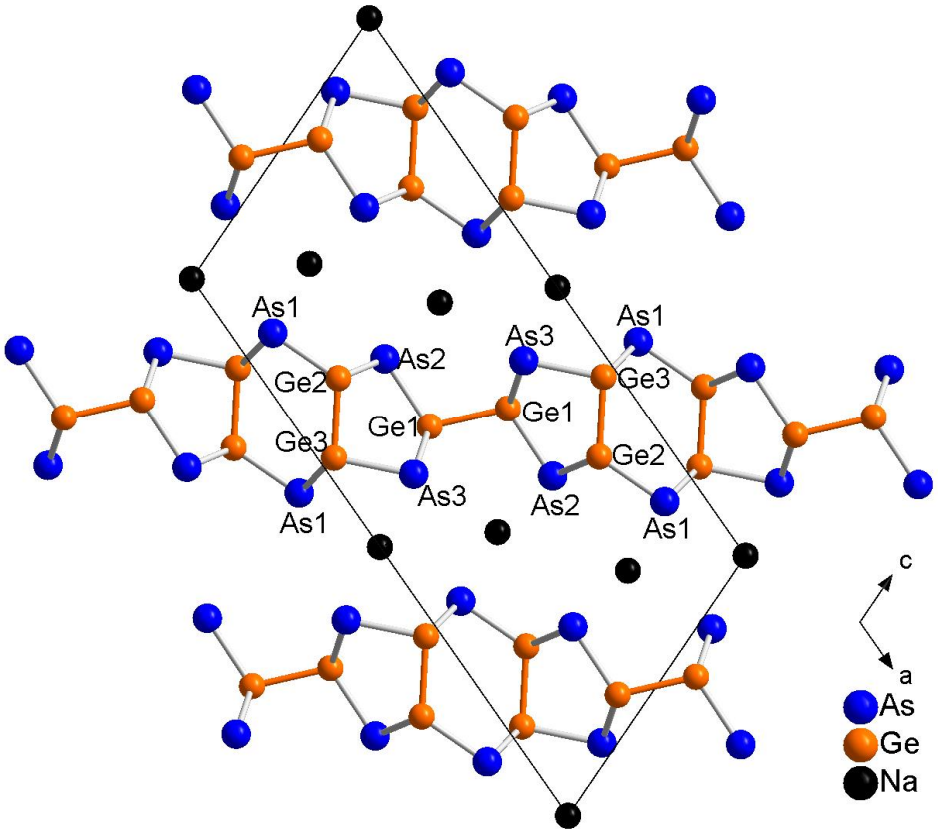


Abbildung 23. Elementarzelle von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) mit hervorgehobenen Ge_2-Hanteln.

Die Ge-Ge-Bindungslänge beträgt *d*(Ge-Ge) = 2.44 Å, die Ge-As-Bindungslängen liegen im Bereich von *d*(Ge2-As1) = 2.42 Å und *d*(Ge1-As2) = 2.47 Å. Die Natriumlagen zwischen den Schichten sind verzerrt oktaedrisch von je sechs Arsenatomen umgeben (s. Abbildung 24). Die Bindungslängen zu den As-Atomen um Na2 liegen zwischen *d*(Na2-As1) = 2.96 Å und *d*(Na2-As3) = 3.11 Å. Dies führt zu einer leichten Stauchung des oktaedrischen Koordinationspolyeders. Die Na-As-Bindungslängen um Na1 variieren im Bereich von *d*(Na1-As1) = 3.06 Å und *d*(Na1-As2) = 3.68 Å, was eine deutlich ausgeprägtere Verzerrung der

oktaedrischen Koordination um Na1 im Vergleich zu Na2 zur Folge hat. Auch ist eine Verringerung des Winkels As1-Na1-As2 von den erwarteten 180° auf ∢(As1-Na1-As2) = 163.3° zu erkennen.

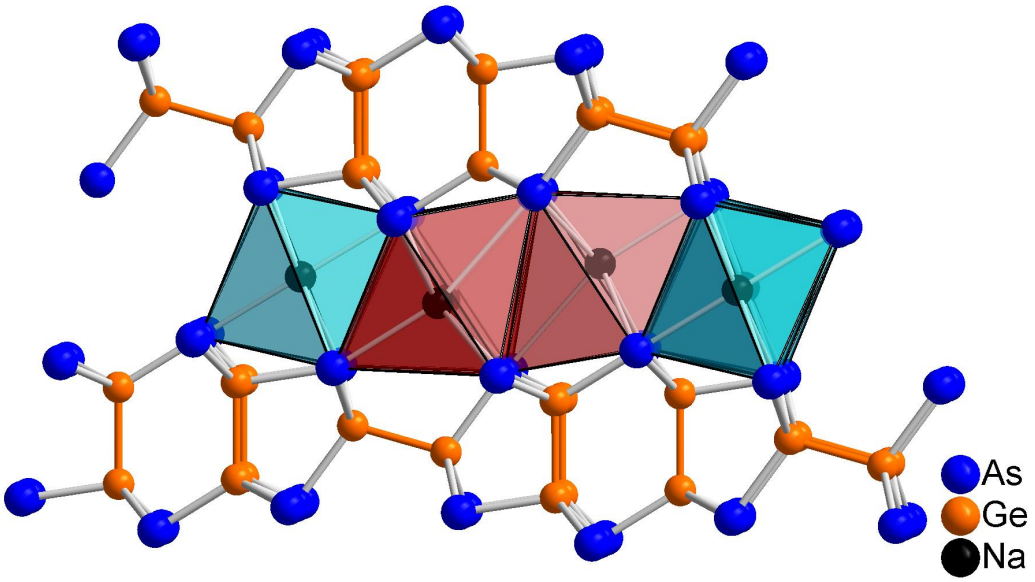


Abbildung 24. Verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder um den Natriumlagen (rot: Na1; türkis: Na2).

Vergleicht man die Stapelung der einzelnen GeAs-Schichten in $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) mit der Stapelung, wie sie in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) vorliegt, so stellt man fest, dass sich diese voneinander unterscheiden. Während in $Na_3Ge_6As_6$ die GeAs-Schichten gestapelt sind, wie es in der binäre Verbindung GeAs der Fall ist, sind die GeAs-Schichten in $NaGe_6As_6$ so angeordnet, dass die Ge_2-Hanteln stets übereinander zum Liegen kommen. In $Na_3Ge_6As_6$ und GeAs sind diese immer leicht versetzt, sodass die 6-Ringe des 5-6-5-Ringsystems stets so angeordnet sind, dass sie sich zwischen zwei parallel angeordneten Ge_2-Hanteln befinden (s. Abbildung 25).

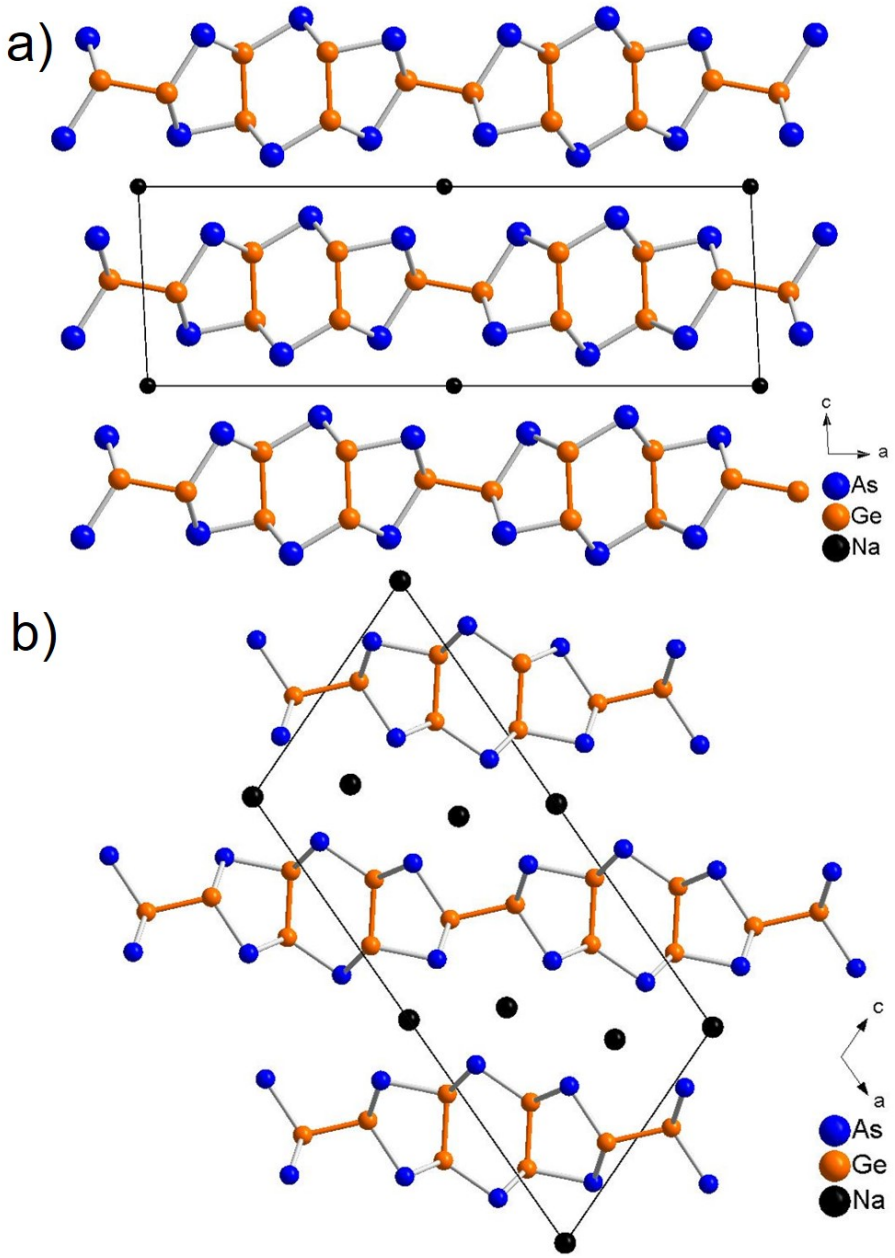


Abbildung 25. Stapelfolge der GeAs-Schichten in $NaGe_6As_6$ (a)) und $Na_3Ge_6As_6$ (b)).

5.3.3 Bandstruktur von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$)

Bandstrukturrechnungen von *Khatun et al.* zu $NaGe_6As_6$ zeigten, dass die Insertion von Natrium zwischen die GeAs-Schichten zu einer Anhebung des Ferminiveaus führt.[85] Sie konnten durch ihre DFT Rechnungen zeigen, dass die resultierende Bandlücke in $NaGe_6As_6$ (0.64 eV) etwas größer ist, als die des binären GeAs, jedoch die DOS-Kurven sehr ähnlich zu binärem GeAs verlaufen. Sie zeigten außerdem, dass das Ferminiveau gerade im unteren Ende des Leitungsbandes sein sollte. Da der Natriumgehalt von $\frac{1}{6}$ pro GeAs-Einheit in $NaGe_6As_6$ auf $\frac{1}{2}$ in $Na_3Ge_6As_6$ zunimmt, steigt dementsprechend auch das Ferminiveau wie erwartet weiter an und verschiebt sich weiter in den Bereich des Leitungsbandes (s. Abbildung 26).

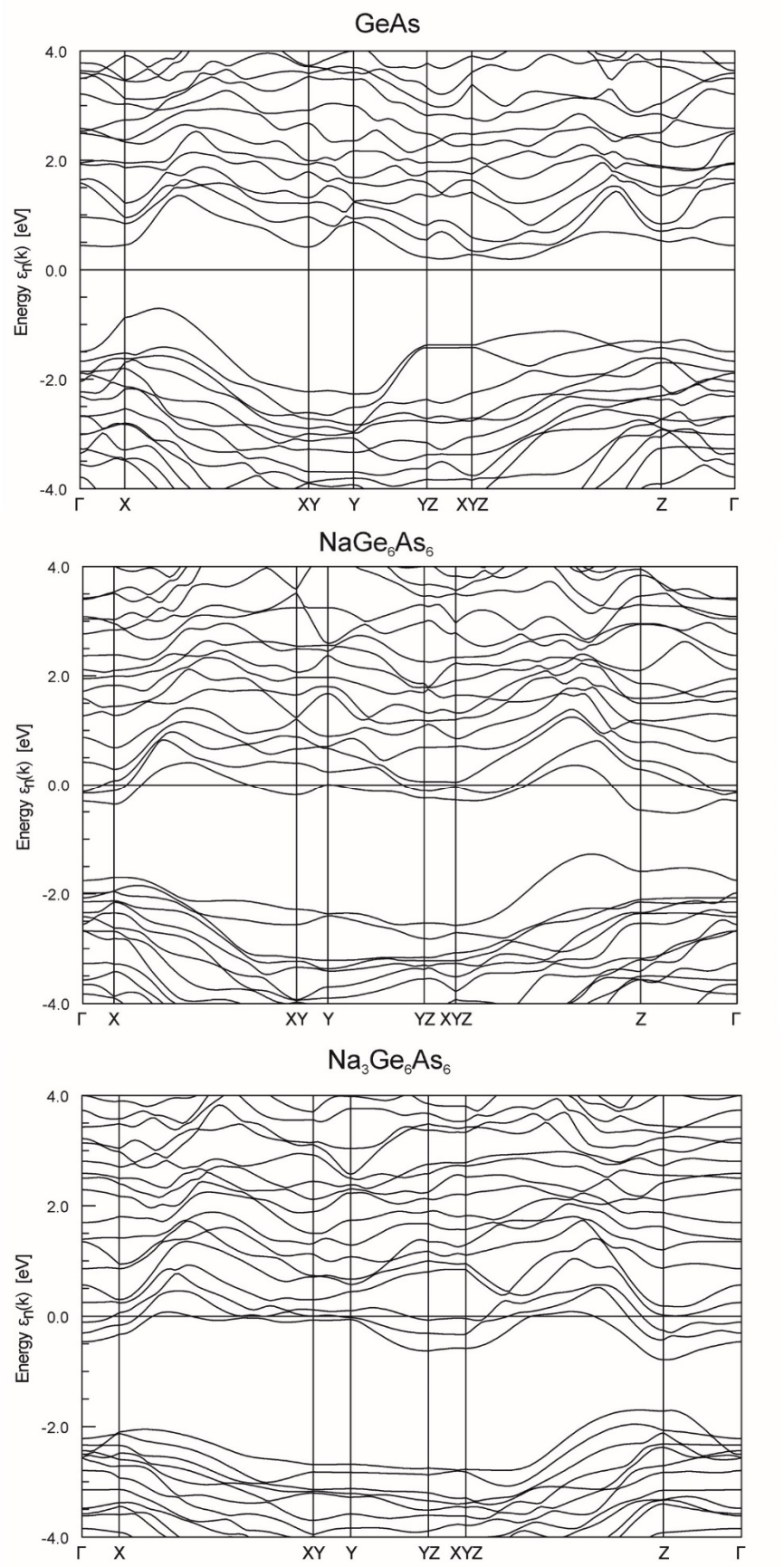


Abbildung 26. Vergleich der Bandstrukturen von GeAs, $NaGe_6As_6$ und $Na_3Ge_6As_6$. Von GeAs hin zu $Na_3Ge_6As_6$ ist ein stetiger Anstieg der Fermienergie ins Leitungsband zu erkennen.

5.3.4 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse

Für die rasterelektromikroskopischen Untersuchungen und die EDX-Analyse wurde unter dem Lichtmikroskop eine der in dem Ansatz enthaltenen schwarz glänzenden Nadeln separiert und auf den mit Kohlenstoff beschichteten Träger aufgeklebt. Abbildung 27 zeigt eine rasterelektromikroskopische Aufnahme einer Nadel von $Na_3Ge_6As_6$ bei einer Kathodenspannung von 15 kV.

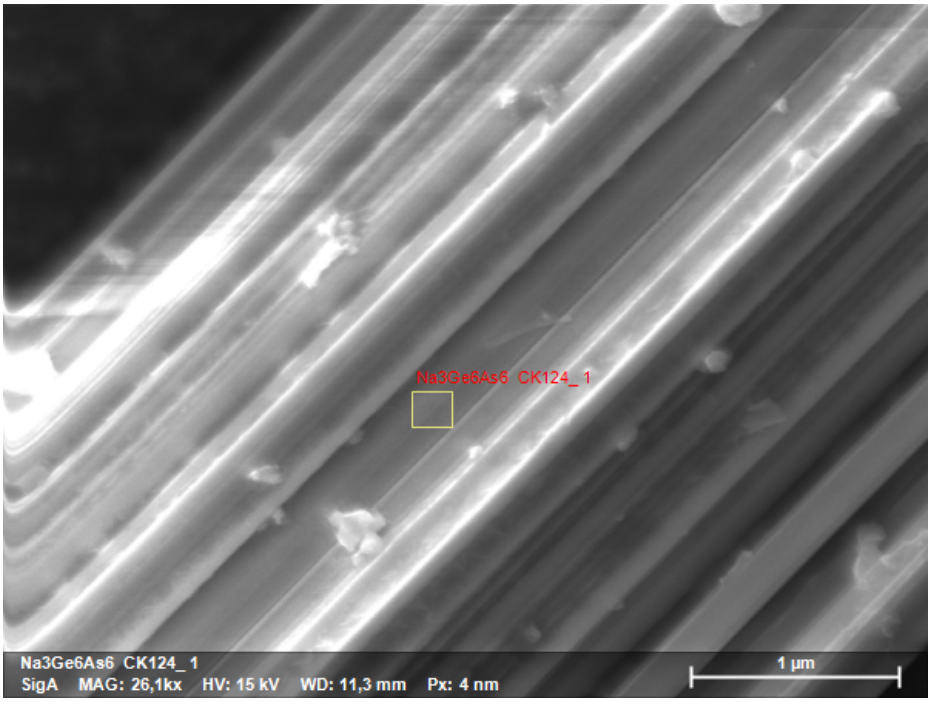


Abbildung 27. Rasterelektromikroskopische Aufnahme von $Na_3Ge_6As_6$-Kristallen bei einer Anregungsspannung von 15 kV.

Aus Abbildung 27 wird ersichtlich, dass es sich bei der untersuchten Probe nicht um einen einzelnen Kristall handelt, sondern um ein Bündel aus stäbchenförmigen Kristallen. Dies spiegelt auch die Problematik bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse wider, bei der es sich als äußerst schwer erwies, einen geeigneten Einkristall mittels Lichtmikroskop aus dem Ansatz zu separieren. Wie in Kapitel 5.2 erwähnt, ist die Unterscheidung von Germanium und Arsen mittels Röntgenstrahlung aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenzahl erschwert. Diese lässt sich auch anhand der für die EDX-Analyse betrachteten und für die Quantifizierung geeigneten Übergänge von Germanium und Arsen erkennen (s. Abbildung 28).

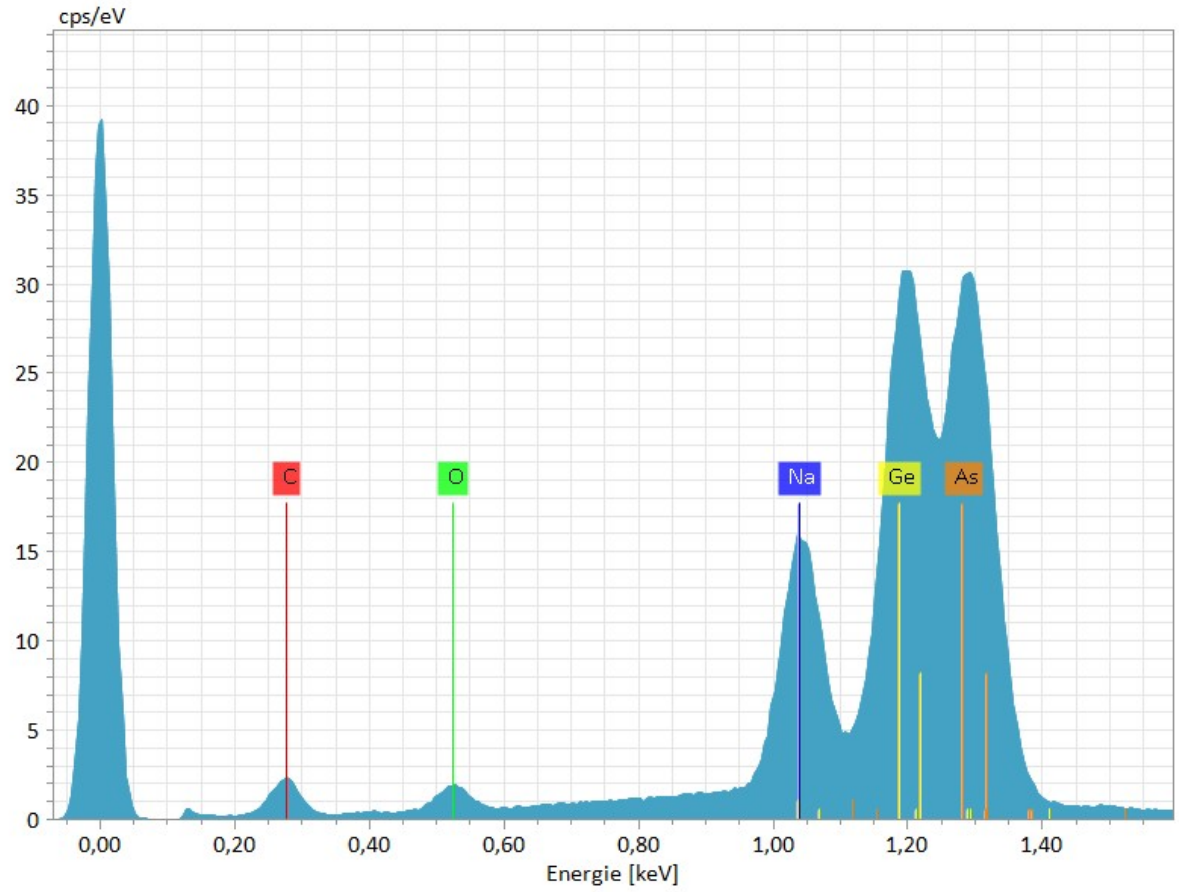


Abbildung 28. Darstellung der bei der Quantifizierung genutzten Übergänge. Zu erkennen ist ein Überlapp der Übergänge von Arsen und Germanium.

Wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, überlappen die betrachteten Übergänge von Germanium und Arsen, was zu Schwierigkeiten bei der Quantifizierung beider Elemente führt. Das Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ist in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8. Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und berechnete Anteile an Natrium, Germanium und Arsen bei einer Zusammensetzung von $Na_3Ge_6As_6$.

	Na	**Ge**	**As**
Masse norm. /%	6.31	36.30	57.39
Abs. Fehler /% (3 sigma)	1.18	5.75	8.48
rel. Fehler /% (3 sigma)	20.00	16.95	15.81
Ergebnis EDX Analyse in Atom-%	17.82	32.45	49.73
$Na_3Ge_6As_6$ ber. in Atom-%	20	40	40

Der Vergleich, der in Tabelle 8 aufgelisteten prozentualen Atomanteile mit den aufgrund der Zusammensetzung erwarteten prozentualen Atomanteile zeigt, dass sich diese deutlich unterscheiden. Der Vergleich der Werte zeigt, dass ein um ca. 2 % zu niedriger Natriumgehalt

detektiert wurde. Gravierender ist jedoch der Unterschied der ermittelten Werte für Germanium und Arsen. Während für den Gehalt von Germanium ein um ca. 7.5 % zu niedriger Wert ermittelt wurde, verhält sich dies für den Gehalt von Arsen genau entgegengesetzt und es wurde ein um ca. 10 % zu hoher Gehalt detektiert. Berücksichtigt man jedoch die absoluten Fehler der energiedispersiven Röntgenspektroskopie für den Gehalt von Germanium (± 5.75 %) und Arsen (± 8.48 %), so ergeben sich Werte, die sehr nahe an den erwarteten Werten sind.

5.4 Die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$)

5.4.1 Darstellung

Während der Suche nach einer Syntheseroute zur Darstellung einer phasenreinen Probe von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), wurde der Einfluss einer Variation des Natriumgehalts bei konstantem GeAs-Verhältnis untersucht. Auch diese Untersuchungen führten zu keiner phasenreinen Probe. Jedoch konnten weitere schichtartige Verbindungen dargestellt werden. Eine davon ist die Verbindung $Na_{0.056}Ge_6As_6$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$). $Na_{0.169}Ge_3As_3$ konnte in einem Syntheseansatz mit einem Natriumgehalt von 11 % bei einer Temperatur von 700 °C dargestellt werden. Nach einer Reaktionsdauer von sechs Tagen wurde die graphitierte Ampulle abgeschreckt.

5.4.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarz, metallisch glänzenden Nadeln wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen (*Ø* = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $Na_{0.056}Ge_6As_6$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) gehörenden Reflexe konnten mit einer monoklinen Zelle in der Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von *a* = 22.096(1) Å, *b* = 3.795(1) Å, *c* = 15.250(1) Å und β = 115.053(7)° bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen beläuft sich auf *V* = 1158.5(1) Å^3. Neben der Hauptphase von $Na_{0.056}Ge_6As_6$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$), wies das Pulverdiffraktogramm noch Reflexe von GeAs (PDF2:[44-1126]) auf.[93]. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 29 dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Die Reflexe der Fremdphase sind mit * markiert.

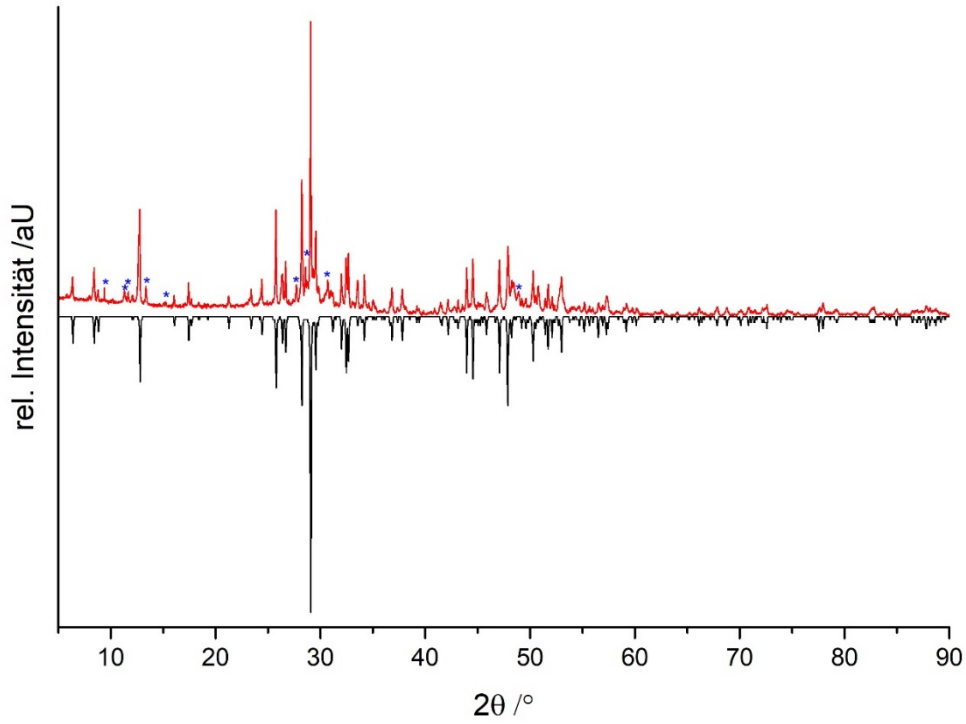


Abbildung 29. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) (schwarz). Reflexe der Nebenphase GeAs (PDF2:[44-1126]) sind mit * gekennzeichnet.

5.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein Einkristall von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) konnte in einem Ansatz mit einem Natriumgehalt von 11% separiert und röntgenographisch untersucht werden. In Tabelle 9 sind die Resultate zweier Strukturverfeinerungen gezeigt. Auf der linken Seite wurden alle Reflexe nach der Datenreduktion bei der Strukturlösung und Strukturverfeinerung berücksichtigt. Dementgegen wurden auf der rechten Seite der Tabelle die nicht zur Elementarzelle passenden Reflexe unter der Restriktion $|F_{(obs)}-F_{(calc)}| = > 3$ bei der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt. So konnten deutlich bessere Güteparameter erhalten werden, wobei aufgrund der oben genannten Restriktion 234 der 1078 Reflexe bei der Strukturlösung unberücksichtigt sind. Diese Reflexe könnten das Resultat von Stapelfehlern oder einer Überstruktur sein, da die hohe Restelektronendichte unter Berücksichtigung aller Reflexe stets nahe an den Germanium- und Arsenlagen lokalisiert ist.

Tabelle 9. Kristallographische Daten zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) bei 293 K.

Verbindung	$Na_{0.056}GeAs$	$Na_{0.055}GeAs$
Molmasse	148.8 g/mol	148.8 g/mol
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*m* (Nr.12)	*C*2/*m* (Nr.12)
a	22.096(1) Å	22.096(1) Å
b	3.795(1) Å	3.795(1) Å
c	15.250(1) Å	15.250(1) Å
β	115.053(7) °	115.053(7) °
V, Z	1158.5(1) $Å^3$, 24	1158.5(1) $Å^3$, 24
Absorptionskoeffizient *μ*(CuK*α*)	36.29 mm^{-1}	36.29 mm^{-1}
ρ_{calc}	5.11 $g \cdot cm^{-3}$	5.11 $g \cdot cm^{-3}$
Diffraktometer	Xcalibur Gemini mit Atlas S2 Detektor	Xcalibur Gemini mit Atlas S2 Detektor
Strahlung Cu*Kα*	1.54184 Å	1.54184 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss	analytisch, Gauss
Temperatur	293 K	293 K
2*θ*-Bereich	$4.22 \leq 2\theta \leq 72.78$	$4.22 \leq 2\theta \leq 72.78$
hkl-Bereich	$-26 \leq h \leq 26$	$-26 \leq h \leq 26$
	$-3 \leq k \leq 4$	$-3 \leq k \leq 4$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq l \leq 18$
Anzahl Reflexe, R_{int}	5131, 0.044	5131, 0.044
unabhängige Reflexe	1310	1078
Parameter, Restraints	78, 0	77, 0
Strukturlösung	*Superflip*	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*	*Jana 2006*
GooF	2.79	1.46
R1, wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.044, 0.1026	0.026, 0.0573
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0475, 0.1036	0.0306, 0.06
Restelektronendichte	1.56, -2.12 e $Å^{-3}$	0.59, -0.68 e $Å^{-3}$

$Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) mit den Zellparametern *a* = 22.096(1) Å, *b* = 3.795(1) Å, *c* = 15.250(1) Å und dem monoklinen Winkel *β* = 115.053(7)°. Das Volumen der Elementarzelle beläuft sich auf *V* = 1158.5(1) $Å^3$ mit *Z* = 24. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung betragen *R1* = 4.40 % ($R1_{all}$ = 4.75 %) und *wR2* = 10.26 % ($wR2_{all}$ = 10.36 %). Der *GooF* beträgt 2.79. Die Strukturverfeinerung weist unter Einbeziehung aller Reflexe eine Restelektronendichte von 1.56 und -2.12 $e \cdot Å^{-3}$ auf. Grund hierfür ist die mangelnde Qualität der Rohdaten, da es sich als äußerst schwer erwies, einen Einkristall geeigneter Größe unter dem Lichtmikroskop zu separieren. Auch kann das Vorhandensein einer Überstruktur oder Stapelfehler nicht ausgeschlossen werden. Die untersuchten Einkristalle waren in den meisten Fällen schwer erkennbare Bündel aus Nadeln.

Die Struktur von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) ist aus einer Natriumlage, sechs Germaniumlagen und sechs Arsenlagen aufgebaut. Die Lageparameter sowie die isotropen Auslenkungsparameter sind Tabelle 10 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 42 tabelliert.

Tabelle 10. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) bei 293K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	2*a*	0.66(3)	0	0	0	0.037(5)
Ge1	4*i*	1.0	0.0282(1)	0	0.2459(1)	0.0183(4)
Ge2	4*i*	1.0	0.1476(1)	0	0.2851(1)	0.0185(5)
Ge3	4*i*	1.0	0.2051(1)	0	0.6463(1)	0.0181(4)
Ge4	4*i*	1.0	0.3756(1)	0	0.1666(1)	0.0193(5)
Ge5	4*i*	1.0	0.4303(1)	0	0.3435(1)	0.0185(4)
Ge6	4*i*	1.0	0.7397(1)	0	0.1758(1)	0.0188(4)
As1	4*i*	1.0	0.0088(1)	0	0.3938(1)	0.0183(4)
As2	4*i*	1.0	0.1609(1)	0	0.1307(1)	0.0200(4)
As3	4*i*	1.0	0.3008(1)	0	0.6061(1)	0.0185(4)
As4	4*i*	1.0	0.3655(1)	0	0.4392(1)	0.0188(4)
As5	4*i*	1.0	0.4758(1)	0	0.1369(1)	0.0194(4)
As6	4*i*	1.0	0.8056(1)	0	0.0801(1)	0.0211(4)

Bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) handelt es sich, wie bei $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) und $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), um eine Schichtverbindung, bei der die GeAs-Schichten durch Natriumatome räumlich voneinander getrennt sind. Abbildung 30 zeigt die Elementarzelle von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$).

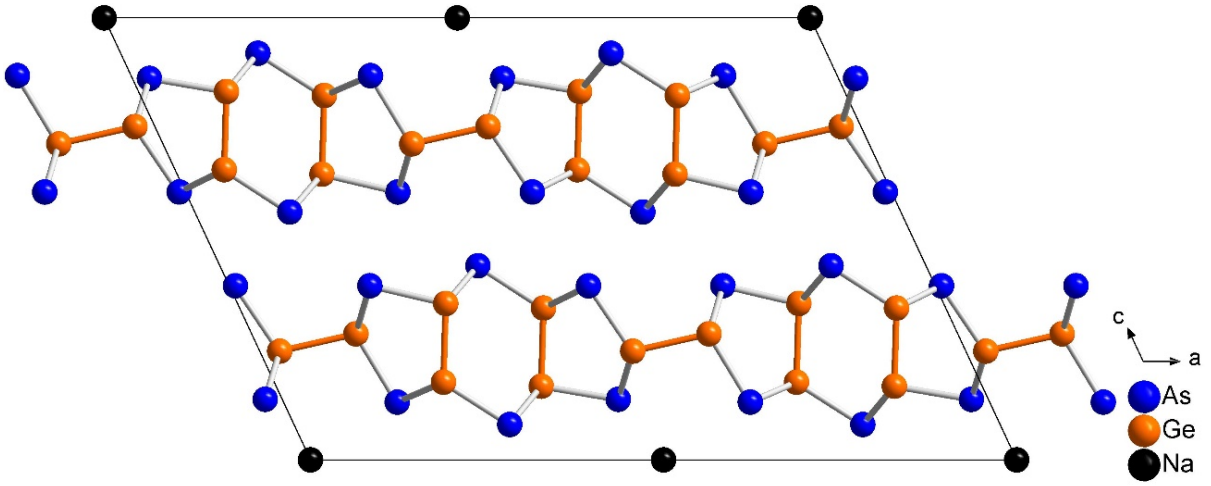


Abbildung 30. Elementarzelle von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$).

Die Ge-Ge-Bindungslängen liegen zwischen *d*(Ge4-Ge5) = 2.45 Å und *d*(Ge3-Ge6) = 2.46 Å, die Ge-As-Bindungslängen liegen im Bereich von *d*(Ge3-As3) = 2.44 Å und *d*(Ge2-As2) = 2.49 Å. Damit sind die Bindungen aufgrund der höheren Messtemperatur (*T* = 293 K) etwas länger

als bei $Na_{0.5}GeAs$. Die Stapelrichtung der GeAs-Schichten verläuft dabei entlang der kristallographischen *c*-Richtung, wohingegen sich die GeAs-Schichten entlang von *b* ausbreiten. Im Gegensatz zu $NaGe_6As_6$ und $Na_3Ge_6As_6$, ist in $Na_{0.169}Ge_3As_3$ ($Na_{0.056}GeAs$-*mC50*) jedoch nicht jede einzelne GeAs-Schicht durch Natriumatome voneinander getrennt. Stattdessen kann eine Separation von je zwei GeAs-Schichten beobachtet werden, die selbst wiederum durch Natriumatome räumlich getrennt sind. Die Stapelung ähnelt dabei eher der von $NaGe_6As_6$, als der von $Na_3Ge_6As_6$, da wie bereits in $NaGe_6As_6$ zu beobachten ist, die einzelnen Ge_2-Hanteln übereinander angeordnet sind. In $Na_3Ge_6As_6$ hingegen sind diese versetzt angeordnet, wie sie auch im binären GeAs vorzufinden sind. Ein Vergleich der Stapelfolge von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) ist in Abbildung 31 dargestellt.

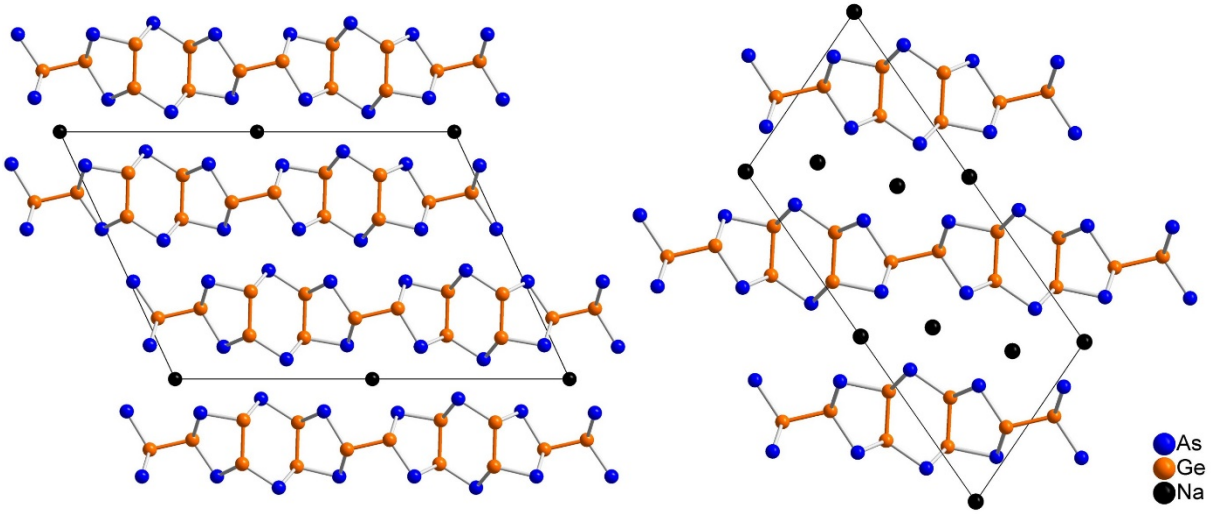


Abbildung 31. Links: Schichtabfolge in $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$). Rechts: Schichtabfolge in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$).

Die Arsenatome in $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) besitzen wie in GeAs und $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) die Topologie einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Analog zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) und $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$) sind die Natriumatome in $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) ebenfalls oktaedrisch von As-Atomen koordiniert und besetzen $\frac{1}{18}$ der Oktaeder Lücken. Die äquatoriale Na-As-Bindungslänge beträgt dabei $d(Na\text{-}As)_{äquatorial}$ = 3.03 Å, der Wert für die distale Bindungslänge beläuft sich auf $d(Na\text{-}As)_{distal}$ = 3.26 Å und ist somit ein wenig verlängert, was eine leichte Verzerrung des Oktaeders zur Folge hat (s. Abbildung 32 a)). Betrachtet man die Koordinationspolyeder in den Schichten, so beobachtet man, wie bereits bei den anderen Schichtstrukturen auch, eine verzerrt oktaedrische Koordination der Ge_2-Hanteln durch sechs As-Atome (s. Abbildung 32 b)).

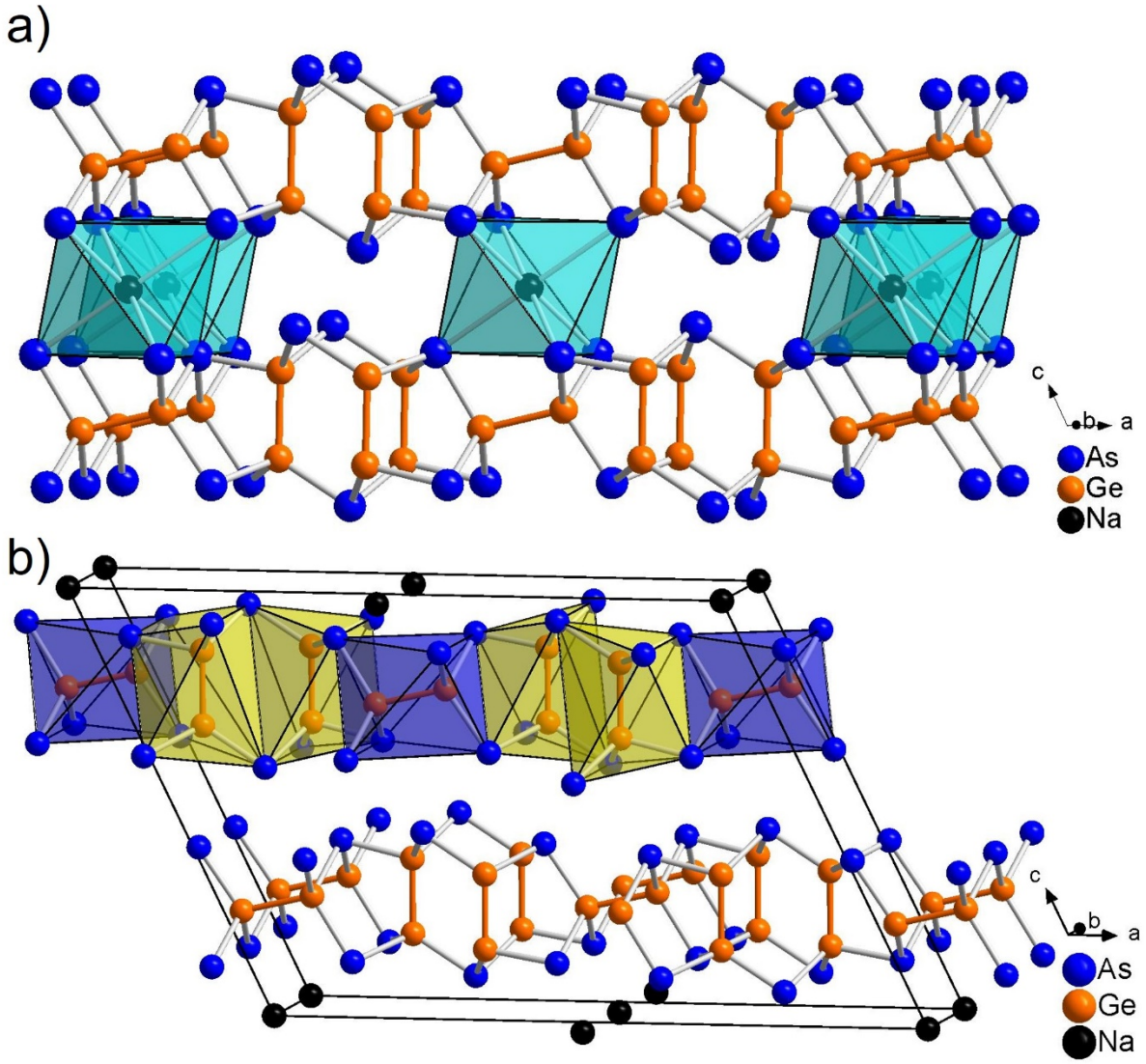


Abbildung 32. a): Oktaedrisches Koordinationspolyeder um die Natriumlagen. b): Verzerrt oktaedrische Koordination der Ge_2-Hanteln durch As-Atome.

5.5 Die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$)

5.5.1 Darstellung

Eine weitere Verbindung, die während der Syntheseoptimierung von $Na_3Ge_6As_6$ separiert werden konnte, ist die Verbindung $Na_{0.5}Ge_9As_9$ ($Na_{0.056}GeAs$-*mC74*). $Na_{0.5}Ge_9As_9$ konnte in einem Syntheseansatz mit einem Natriumgehalt von 9 % bei einer Temperatur von 700 °C dargestellt werden. Nach einer Reaktionsdauer von sechs Tagen wurde die graphitierte Ampulle abgeschreckt.

5.5.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarz, metallisch glänzenden Nadeln wurde in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen (*Ø* = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde mit Cu-Kα_1-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) gehörenden Reflexe konnten mit einer monoklinen Zelle indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von *a* = 22.074(4) Å, *b* = 3.79(1) Å, *c* = 22.182(5) Å und β = 113.37(1)° bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen beläuft sich auf *V* = 1703.4(8) Å^3. Neben der Hauptphase von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) wies das Pulverdiffraktogramm noch Reflexe von GeAs (PDF2:[44-1126]) auf.[93] Zusätzlich sind noch Reflexe einer weiteren Verbindung bei sehr kleinen Winkeln zu erkennen (s. Abbildung 33, mit * markiert). Ein Abgleich mit den Datenbanken lieferte jedoch keinen Treffer. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 33 dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

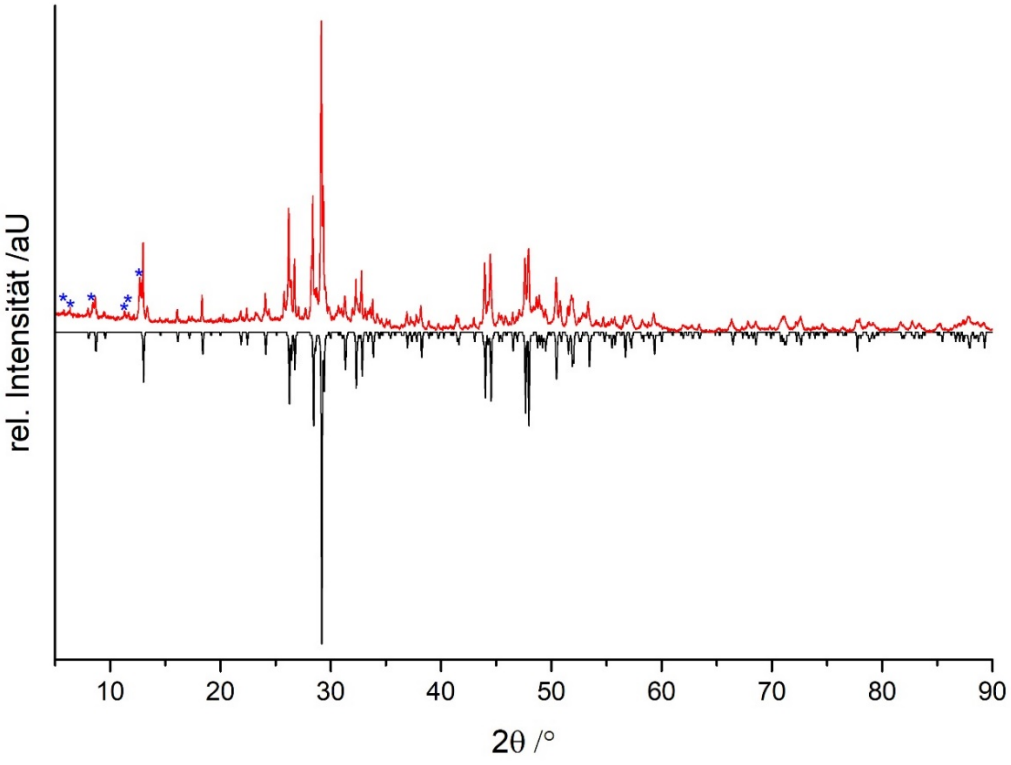


Abbildung 33. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) (schwarz). Reflexe einer unbekannten Nebenphase sind mit * gekennzeichnet.

5.5.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall konnte in einem Ansatz mit einem Natriumgehalt von 9 % in Form einer schwarzen Nadel separiert und röntgenographisch untersucht werden. Die bereits bei der Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As$) erläuterte Problematik bezüglich Verwachsungen und Stapelfehlern trat bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) erneut auf, was abermals einen negativen Effekt auf die Qualität der Daten hatte. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11. Kristallographische Daten zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) bei 123 K.

Verbindung	$Na_{0.056}GeAs$
Molmasse	148.8 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*m* (Nr. 12)
a	22.084(1) Å
b	3.784(1) Å
c	22.157(1) Å
β	113.41(1) °
V, Z	1699.1(2) Å^3, 36
Absorptionskoeffizient *μ*(Mo*Kα*)	33.06 mm^{-1}
ρ_{calc}	5.23 g·cm^{-3}
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung Mo*Kα*	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	123 K
2*θ*-Bereich	3.7 ≤ *2θ* ≤ 26.38
hkl-Bereich	-26 ≤ *h* ≤ 26
	-4 ≤ *k* ≤ 4
	-27 ≤ *l* ≤ 27
Anzahl Reflexe, R_{int}	9664, 0.0621
unabhängige Reflexe	2012
Parameter, Restraints	113, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	2.30
R1, wR2 (I > 2*σ*(*I*))	0.0484, 0.1138
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0667, 0.1209
Restelektronendichte	5.45, -2.39 e Å^{-3}

$Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) kristallisiert, analog zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$), ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) mit den Zellparametern *a* = 22.084(1) Å, *b* = 3.784(1) Å, *c* = 22.157(1) Å und dem monoklinen Winkel *β* = 113.41(1)°. Das Volumen der Elementarzelle beläuft sich auf *V* = 1699.1(2) Å^3. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt *Z* = 36. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung betragen *R1* = 4.84 % (*R1*$_{all}$ = 6.67 %) und *wR2* = 11.38 % (*wR2*$_{all}$ = 12.09 %). Der *GooF* beträgt 2.30. Auch weist die Strukturverfeinerung wie bereits bei

$Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) eine hohe Restelektronendichte von 5.45 und -2.39 e·Å^{-3} auf. Grund hierfür könnte die mangelnde Qualität der Rohdaten sein, da es sich abermals als schwer erwies, einen Einkristall geeigneter Größe zu separieren.

Die Struktur von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) ist aus einer Natriumlage, neun Germaniumlagen und neun Arsenlagen aufgebaut. Die Lageparameter sowie die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 44 tabelliert.

Tabelle 12. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) bei 123K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	2a	1.0	0	0	0	0.076(9)
Ge1	4*i*	1.0	0.0128(1)	0	0.1931(1)	0.0063(7)
Ge2	4*i*	1.0	0.1099(1)	0	0.1661(1)	0.0069(7)
Ge3	4*i*	1.0	0.1559(1)	0	0.4347(1)	0.0040(6)
Ge4	4*i*	1.0	0.2016(1)	0	0.5550(1)	0.0034(6)
Ge5	4*i*	1.0	0.3591(1)	0	0.1191(1)	0.0065(7)
Ge6	4*i*	1.0	0.4040(1)	0	0.2401(1)	0.0063(7)
Ge7	4*i*	1.0	0.4524(1)	0	0.5150(1)	0.0033(6)
Ge8	4*i*	1.0	0.7176(1)	0	0.1123(1)	0.0087(7)
Ge9	4*i*	1.0	0.7627(1)	0	0.2324(1)	0.0063(7)
As1	4*i*	1.0	0.0379(1)	0	0.4105(1)	0.0031(6)
As2	4*i*	1.0	0.0874(1)	0	0.9116(1)	0.0080(7)
As3	4*i*	1.0	0.1188(1)	0	0.7019(1)	0.0059(6)
As4	4*i*	1.0	0.2123(1)	0	0.2665(1)	0.0055(6)
As5	4*i*	1.0	0.2390(1)	0	0.0538(1)	0.0082(7)
As6	4*i*	1.0	0.3201(1)	0	0.6225(1)	0.0038(6)
As7	4*i*	1.0	0.3503(1)	0	0.4128(1)	0.0037(6)
As8	4*i*	1.0	0.5221(1)	0	0.2669(1)	0.0058(6)
As9	4*i*	1.0	0.6006(1)	0	0.0917(1)	0.0080(7)

Mit $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) konnte eine zweite Modifikation von $Na_{0.056}GeAs$ dargestellt werden. Wie bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) auch, handelt es sich bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) um eine Schichtverbindung, weshalb auch Stapelfehler der GeAs-Schichten einen Einfluss auf die Güte der Messdaten haben. Die GeAs-Schichten sind

ebenfalls durch Natriumatome räumlich voneinander getrennt. Die Stapelrichtung der Schichten verläuft dabei, analog zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$), entlang der kristallographischen *c*-Richtung. Die Ausbreitungsrichtung verläuft ebenfalls analog zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) in *b*-Richtung. Bezüglich der Stapelfolge der GeAs-Schichten kann bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) eine weitere Variante neben denen von $NaGe_6As_6$, $Na_3Ge_6As_6$ und $Na_{0.169}Ge_3As_3$ beobachtet werden. Während bei $NaGe_6As_6$ und $Na_3Ge_6As_6$ einzelne GeAs-Schichten unterschiedlich durch Natriumatome getrennt sind, tritt bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) die Separation von Schichtpaketen bestehend aus zwei GeAs-Schichten auf. Diese Separation von Schichtpaketen kann auch bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) beobachtet werden. Im Gegensatz zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) werden hier jedoch nicht Pakete aus zwei GeAs-, sondern aus drei GeAs-Schichten durch Natriumatome getrennt. Die Stapelfolge der GeAs-Schichten innerhalb der Dreiereinheiten ist dabei analog der Stapelung, wie sie im binären GeAs vorliegt. Eine Darstellung der Stapelung der Schichtpakete von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) ist in Abbildung 34 gezeigt.

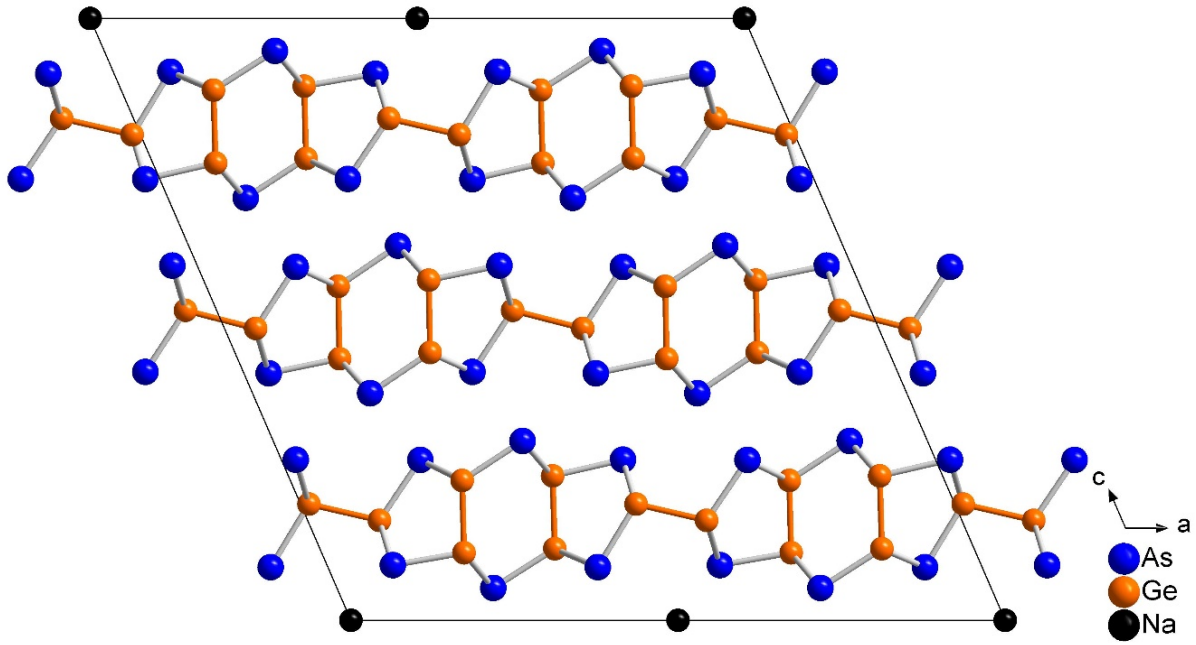


Abbildung 34. Stapelung der GeAs-Schichtpakete von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$).

Die Stapelung der Schichtpakete ähnelt dabei eher der von $NaGe_6As_6$, als der von $Na_3Ge_6As_6$. In $NaGe_6As_6$ sind die einzelnen Ge_2-Hanteln deckungsgleich übereinander angeordnet, wohingegen diese in $Na_3Ge_6As_6$ versetzt angeordnet sind, wie sie auch im binären GeAs vorzufinden sind. Die Natriumatome sind abermals verzerrt oktaedrisch von sechs Arsenatomen koordiniert wird (s. Abbildung 35). Die Natriumatome besetzen wie bereits bei $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* $\frac{1}{18}$ der Oktaederlücken in einer verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung der Arsenatome.

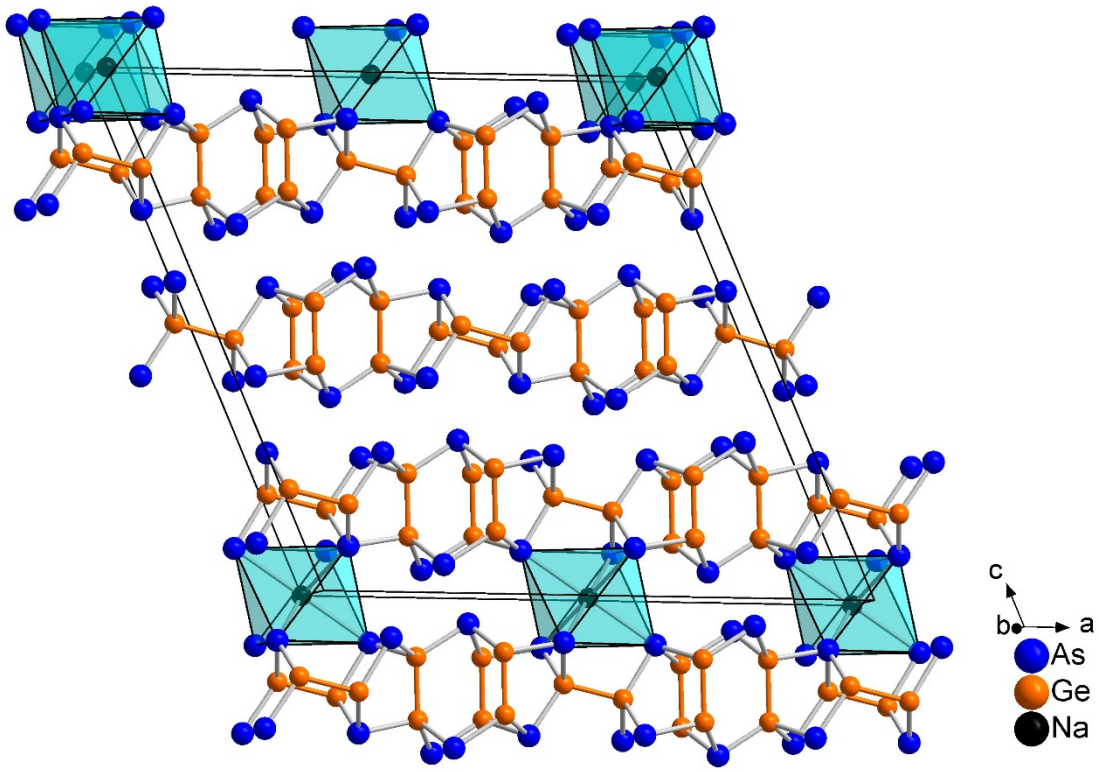


Abbildung 35. Koordination der Natriumatome in $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$).

Die Bindungslängen zu den distalen As-Atomen im Oktaeder betragen *d*(Na1-As2) = 3.25 Å, die zu den äquatorial koordinierten As-Atomen *d*(Na1-As9) = 3.01 Å. Das oktaedrische Koordinationspolyeder um Na1 ist somit leicht gestreckt.

5.6 Einordnung der Verbindungen mit Hilfe der Volumeninkremente

Wie sich unschwer erkennen lässt, kann man die strukturelle Verwandtschaft der zuvor gezeigten Verbindungen auch anhand der Summenformel ableiten. Dazu reduziert man diese am besten auf Vielfache von GeAs-Einheiten und dividiert den Natriumgehalt dementsprechend durch die Anzahl der GeAs-Einheiten. Auf diese Weise ergeben sich Summenformeln von $Na_{0.167}GeAs$ ($NaGe_6As_6$), $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), sowie $Na_{0.056}GeAs$ ($Na_{0.5}Ge_9As_9$, $Na_{0.169}Ge_3As_3$). Bereits 1934 veröffentlichte *Biltz* Tabellenwerke, in denen die Volumeninkremente der einzelnen Elemente und deren Ionen aufgelistet sind.[94] Die Volumeninkremente geben den Raumbedarf (cm^3/mol) einzelner Elemente bzw. Ionen in einer Verbindung an. Mit Hilfe der Inkrementvolumina lässt sich somit eine Vorhersage über das molare Volumen einer Verbindung mit einer bestimmten Zusammensetzung treffen. In diesem Abschnitt soll das Prinzip der Volumeninkremente hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf schichtartigen Natrium-Germanium-Arsenide untersucht werden. Dazu wurden die Volumina der Verbindungen gemäß ihrer Zusammensetzung aus den Volumeninkrementen berechnet und diese Werte mit denen aus der röntgenographischen Dichte und der Molmasse berechneten Volumina der Verbindungen verglichen. Bei der Berechnung wurden stets die Inkremente der Elemente verwendet. In Tabelle 13 sind die nach *Biltz* bestimmten Volumeninkremente aufgelistet. Die für die Berechnung verwendeten Volumeninkremente sind blau hinterlegt.

Tabelle 13. Volumeninkremente einzelner Spezies nach *Biltz*.[94]

Spezies	Volumeninkrement [cm³/mol]
Na, Na^+	22.8, 6.5
Ge^{4+}, Ge^{2+}, Ge	1, 8, 13.5
As^{5+}, As^{3+}, As, As^{3-}	0,7,13, 40

Unter Verwendung der oben aufgeführten Volumeninkremente konnten für die untersuchten Verbindungen, die in Tabelle 14 aufgelisteten Volumina berechnet werden. Diese sind den Molvolumina, die aus Einkristalldaten berechnet wurden, gegenübergestellt.

Tabelle 14. Vergleich der aus Einkristalldaten berechneten Molvolumina mit der Summe der Volumeninkremente.

	GeAs	**$NaGe_6As_6$**	**$Na_3Ge_6As_6$**	**$Na_{0.169}Ge_3As_3$**	**$Na_{0.5}Ge_9As_9$**
Molares Volumen [cm³]	27.2	181.6	206.6	87.2	256.0
∑ Inkrementenvolumina [cm³]	26.5	181.8	227.4	83.4	249.9

Wie aus Tabelle 14 ersichtlich wird, sind die Werte der Molvolumina und die Summenwerte der Inkrementvolumina in den meisten Fällen in einer ähnlichen Größenordnung. Ausnahmen bilden dabei die Verbindungen $Na_3Ge_6As_6$ und $Na_{0.5}Ge_9As_9$ bei denen eine etwas größere Diskrepanz der Absolutwerte zu erkennen ist, wobei diese bei $Na_3Ge_6As_6$ mit 20.8 cm³/mol am größten ausfällt. Geht man nun davon aus, dass es sich bei $Na_3Ge_6As_6$ und $Na_{0.5}Ge_9As_9$ um reine Interkalationsverbindungen handelt, so sollte das Ge : As Verhältnis stets 1 : 1 betragen und lediglich eine Änderung des Natriumgehalts auftreten. Variiert man nun den Natriumgehalt solange bis das Inkrementvolumen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Volumen übereinstimmt, so ergibt sich eine Summenformel von $Na_2Ge_6As_6$ für das Volumen von $Na_3Ge_6As_6$. Somit muss der Natriumgehalt gemäß der Volumeninkremente bei etwa 14.3 % liegen anstatt bei den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmten 20 %. Die ermittelte Werte für Restelektronendichte aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse von +1.38 und -1.62 eÅ^{-3} sind jedoch so gering, dass eine Summenformel von $Na_2Ge_6As_6$ nicht zu realisieren ist, zumal die Restelektronendichte unter anderem an den Ge-Atomen lokalisiert ist. Anders fällt das Resultat für die Anpassung der Summenformel von $Na_{0.5}Ge_9As_9$ aus. Passt man die Summenformel entsprechend der Volumeninkremente an das Molvolumen von $Na_{0.5}Ge_9As_9$ an, so ergibt sich eine Summenformel von $Na_{0.75}Ge_9As_9$. Somit sollte der Natriumgehalt höher sein, als der aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Wert. Aufgrund der mangelnden Qualität lässt sich der genaue Natriumgehalt nicht präzise bestimmen, jedoch weisen die Werte für die Restelektronendichte von +5.45 und -2.39 eÅ^{-3} darauf hin, dass der Natriumgehalt erhöht sein sollte. Abbildung 36 fasst die Ergebnisse graphisch in einer Auftragung der Volumina gegen die Anzahl der GeAs-Einheiten zusammen.

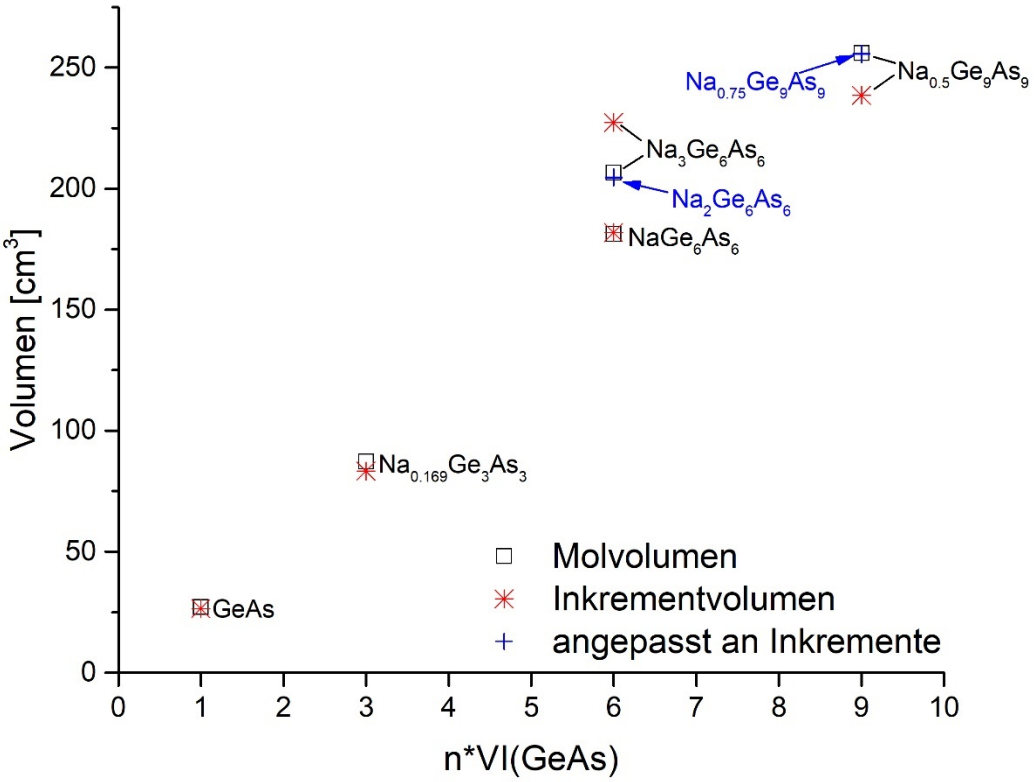


Abbildung 36. Auftragung der berechneten Volumina gegen die Anzahl der GeAs-Formeleinheiten der jeweiligen Verbindungen. Die angepasste Zusammensetzung durch die Berechnung aus den Volumeninkrementen ist in blau gezeigt.

5.7 Die Verbindung $Na_2Ge_7As_7$

5.7.1 Darstellung

Die Verbindung $Na_2Ge_7As_7$ konnte durch eine Festkörperreaktion von Na_3As, Germanium und Arsen bei 670 °C dargestellt werden. Dazu wurden die Edukte einer Zusammensetzung von $Na_{3.3}Ge_6As_6$ entsprechend eingewogen, mittels Achatmörser homogenisiert und in eine graphitierte Ampulle überführt. Diese wurde daraufhin evakuiert und abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte im Anschluss in einem Röhrenofen, der mit einer Heizrate von 3.0 °C/min auf die Reaktionstemperatur von 670 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur zwei Tage gehalten wurde, bevor die Ampulle an Luft abgeschreckt wurde. Eine Einwaage der Zusammensetzung von $Na_2Ge_7As_7$ entsprechend führte, aufgrund der Reaktion von Natrium mit der Ampullenwand nicht zu einer Bildung der gewünschten Verbindung, weshalb die Synthese mit einem Natriumüberschuss durchgeführt werden musste. Dennoch konnte auch nach der Syntheseoptimierung in jeder Probe die Bildung von binären GeAs nicht verhindert werden.

5.7.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln wurde in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen (Ø = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $Na_2Ge_7As_7$ gehörenden Reflexe konnten mit einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe

Pnnm (Nr. 58) indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von *a* = 28.636(7) Å, *b* = 14.820(4) Å und *c* = 3.749(1) Å bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen beträgt *V* = 1590.9(9) Å^3. Neben der Hauptphase von $Na_2Ge_7As_7$, wies das Pulverdiffraktogramm noch Reflexe von GeAs (PDF2:[44-1126]) auf.[93] Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 37 dem aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Fremdreflexe sind mit einem * markiert.

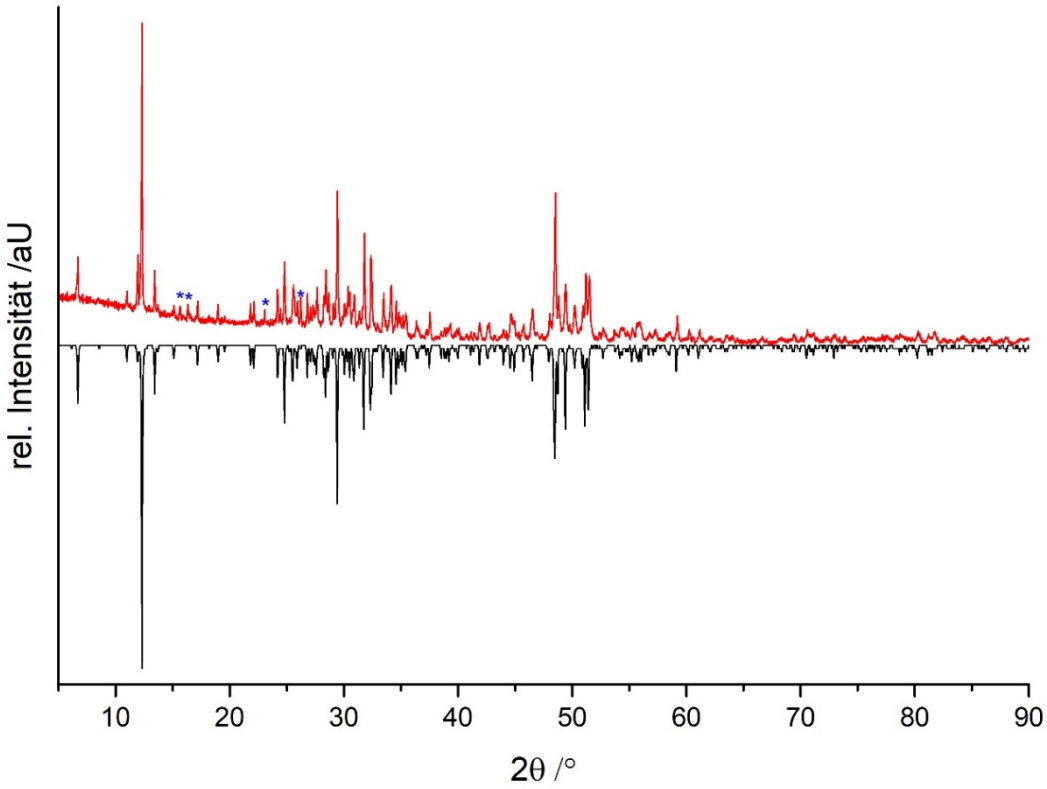


Abbildung 37. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $Na_2Ge_7As_7$ (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $Na_2Ge_7As_7$ (schwarz). Fremdreflexe sind mit einem * markiert.

5.7.3 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse

Bei näherer Betrachtung der Struktur von $Na_2Ge_7As_7$ erwartet man, gemäß der chemischen Intuition für die Natriumlagen eine Koordination durch Arsen. Das führt zu einer Summenformel von $Na_2Ge_5As_9$. Um die Summenformel festlegen zu können, wurden raster-elektromikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 38 zeigt eine elektromikroskopische Aufnahme einer Nadel von $Na_2Ge_7As_7$ bei einer Kathodenspannung von 15 kV.

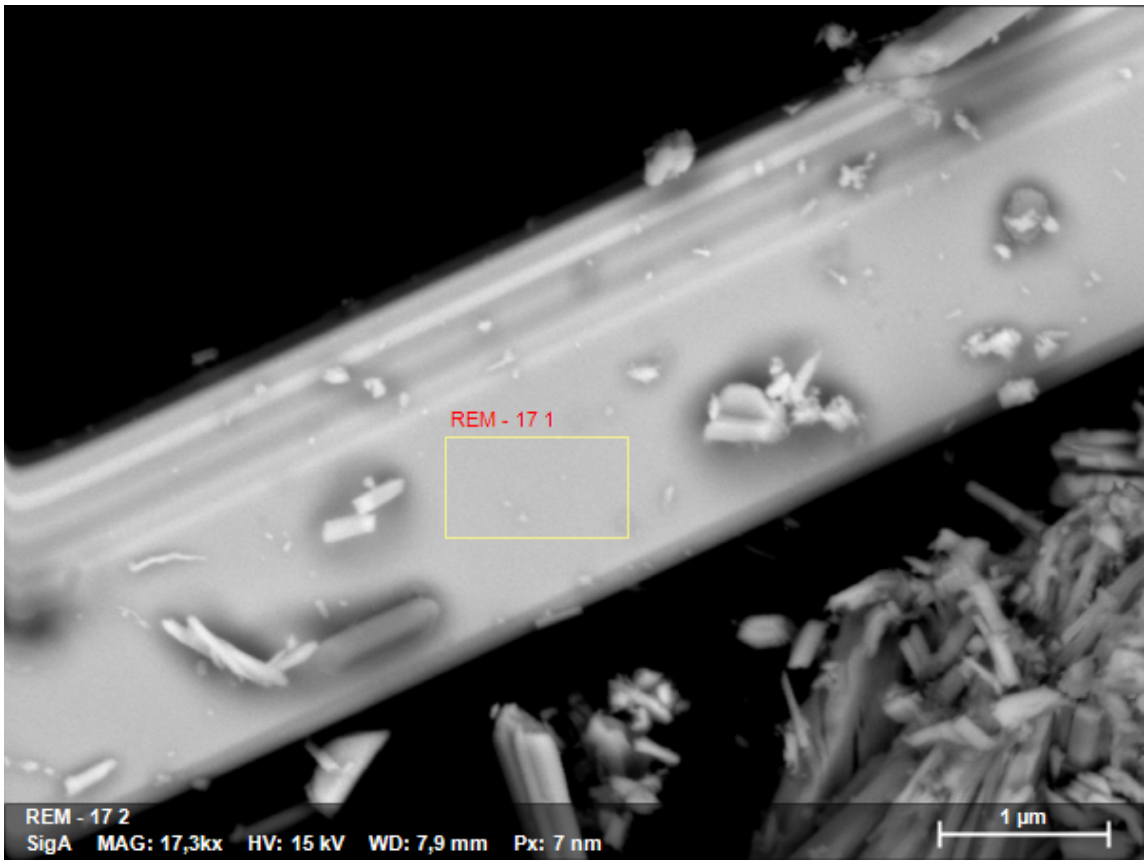


Abbildung 38. Rasterelektromikroskopische Aufnahme einer Nadel von $Na_2Ge_7As_7$.

Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, handelt es sich auch bei der Probe von $Na_2Ge_7As_7$ nicht um einen reinen Einkristall, sondern wie bereits bei $Na_3Ge_6As_6$, um ein Bündel aus nadelförmigen Kristallen. Aufgrund der Quantifizierungsproblematik von Germanium in Anwesenheit von Arsen, die bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie an $Na_3Ge_6As_6$ auftrat, wurde bei den Untersuchungen an $Na_2Ge_7As_7$ eine Analyse mit einem GeAs-Standard als Grundlage der Quantifizierung von Germanium und Arsen durchgeführt. Das Ergebnis der quantitativen energiedispersiven Röntgenspektroskopie ist in Tabelle 15 gezeigt.

Tabelle 15. Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Anteile gemäß der Zusammensetzung von $Na_2Ge_7As_7$.

	Na	**Ge**	**As**
Masse norm. /%	5.04	47.01	47.95
Abs. Fehler /% (3 sigma)	1.11	8.62	8.25
rel. Fehler /% (3 sigma)	20.33	16.89	15.87
Ergebnis EDX Analyse /Atom-%	14.54	42.98	42.48
$Na_2Ge_7As_7$ ber. /Atom-%	12.5	43.75	43.75

Aus Tabelle 15 wird ersichtlich, dass für den Germanium- und Arsengehalt wie erwartet ein Verhältnis von 1 : 1 ermittelt wurde. Für den Natriumanteil ergab sich ein Wert von 14.54 Atom-%. Gemäß der Zusammensetzung von $Na_2Ge_7As_7$, ergeben sich für die Anteile an Germanium und Arsen Werte von jeweils ca. 43.75 %. Diese stimmen gut mit den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie von ca. 43 % für den Germaniumanteil und ca. 42.5 % für den Arsenanteil überein. Für den Natriumanteil ist für eine Zusammensetzung von $Na_2Ge_7As_7$ ein Wert von 12.5 % vorausgesetzt. Der ermittelte Wert von ca. 14.5 % ist somit 2 % höher als erwartet. Das Ergebnis der EDX-Analyse bestätigt die Summenformel $Na_2Ge_7As_7$. Bei einer reinen Koordination der Natriumatome durch ausschließlich Arsen würde sich eine Summenformel von $Na_2Ge_5As_9$ ergeben, die ein deutlich höheres und vom Germaniumgehalt stärker abweichendes Ergebnis für den Arsengehalt liefern würde.

5.7.4 DFT-Rechnungen zu $Na_2Ge_7As_7$

Die EDX-Analyse an einem Einkristall bekräftigt die Summenformel $Na_2Ge_7As_7$. Mit dieser Zusammensetzung lassen sich eine ganze Reihe von Strukturvorschlägen formulieren, die sich in der Besetzung der einzelnen Atomlagen unterscheiden. Wie in Kapitel 5.2 erwähnt lassen sich Germanium und Arsen mittels Röntgenstrahlung kaum unterscheiden. Aus diesem Grund wurden DFT-Rechnungen als unterstützendes Mittel zur Bestimmung der Atombesetzung genutzt. Um die Anzahl an möglichen Konfigurationen auf ein angemessenes Maß zu reduzieren, wurden vorab die Besetzung alle vierfach koordinierten Atompositionen durch Germanium festgelegt, da dies dem üblichen Valenzverhalten von Germanium entspricht. Mit Hilfe dieser Annahme konnten somit von Beginn an fünf der sieben Germaniumlagen festgelegt werden. Weiter wurde angenommen, dass die fünfgliedrigen Ringe aus je drei Germanium- und je zwei Arsenatomen aufgebaut sind, wie es im binären GeAs der Fall ist. Auch wurde festgelegt, dass in den zwei miteinander verknüpften fünfgliedrigen Ringen die Ge_2-Hanteln so orientiert sind, dass sich eine viergliedrige Ge-Kette bildet, wie sie in ähnlicher Weise als viergliedrige Si-Kette in KSi_3As_3 beobachtet werden kann.[95] Da auch der zweite fünfgliedrige Ring aus drei Ge- und zwei As-Atomen bestehen sollte, konnten auch hier weitere Besetzungen fixiert werden. Die Lage der Ge_2-Hantel innerhalb des Fünfrings konnte jedoch nicht von vornherein bestimmt werden. Unter den oben genannten Restriktionen wurden Strukturmodelle der einzelnen Besetzungsvarianten erstellt, die bei den theoretischen Rechnungen als Startmodelle dienten. Der stabilste Strukturvorschlag wurde dabei als Ausgangspunkt für die Berechnung der Energiedifferenz herangezogen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass eine Modellierung mit einer Teilbesetzung der Natriumpositionen schwierig ist. Aus diesem Grund wurden die Positionen mit dem größten Besetzungsfaktor als vollständig besetzte Positionen festgelegt. Dies hatte keine Auswirkungen auf die Na-Koordination. Wie die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigten, konnte für lediglich vier der Ausgangsmodelle eine Konvergenz des SCF erzielt werden. Die berechnete Energiedifferenz des finalen Strukturmodells und des nächststabileren Modells beträgt ΔE = +17.3 kJ mol^{-1}. Der strukturelle Unterschied zum Ausgangsmodell liegt lediglich in der Orientierung der Ge_2-Hantel innerhalb des Fünfringes. Betrachtet man die Koordinationssphäre um die Natriumlagen, so zeigt sich, dass die Koordination durch zwei Ge-Atome die niedrigsten Energien liefert. Eine Koordination durch

ausschließlich As erscheint demnach energetisch weniger günstig. Die beiden anderen Strukturmodelle weisen beide As_2-Hanteln auf. Die Energiedifferenz dieser Modelle ist mit je ΔE > +57 kJ mol^{-1} noch deutlich höher. Damit kann davon ausgegangen werden, dass diese Konfigurationen unwahrscheinlich sind. Abbildung 39 zeigt die entscheidenden Strukturausschnitte der untersuchten Modelle, sowie die berechneten relativen Energien der untersuchten Konfigurationen.

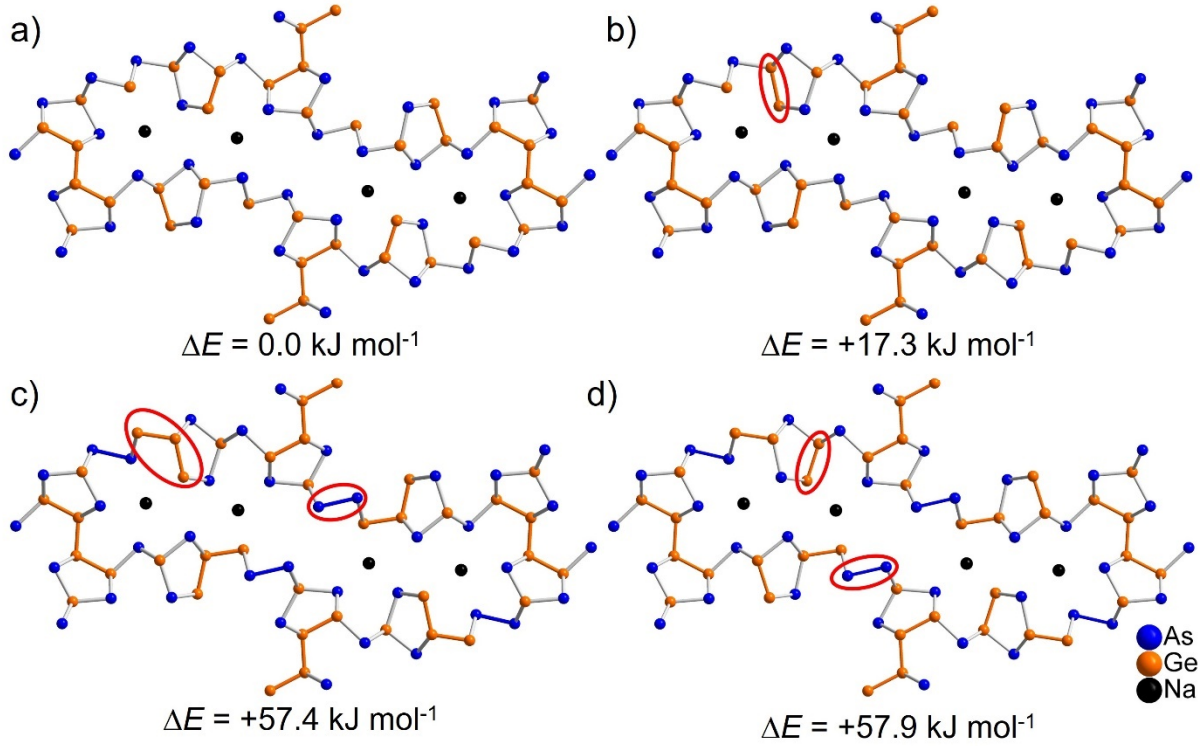


Abbildung 39. Für die DFT Rechnungen verwendete Konfigurationsmodelle mit der Zusammensetzung $Na_2Ge_7As_7$, bei denen eine Konvergenz des SCF auftrat. Strukturelle Unterschiede sind mit roten Umrahmungen hervorgehoben. Die Änderung der Anordnung der Ge_2-Hantel innerhalb des fünfgliedrigen Rings hat eine Energiedifferenz von ΔE = +17.3 kJ mol^{-1} zur Folge (b)). Weiter ist das Auftreten einer As_2-Hantel energetisch ungünstig (c) und d)).

Im energetisch stabilsten Strukturmodell ist die Ge_2-Hantel so orientiert, dass sie über ein einzelnes As-Atom mit dem nächsten Fünfring verbunden ist. Zusätzlich weist die Struktur, im Gegensatz zu den nächst stabileren Strukturmodellen, keine As_2-Hanteln auf.

5.7.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter, nadelförmiger Einkristall wurde in der Glovebox unter Argonschutzgasatmosphäre separiert und in ein mit Mineralöl gefülltes Schälchen überführt. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem SuperNova Einkristalldiffraktometer mit Eos-Detektor der Firma *Rigaku* mit MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16. Kristallographische Daten zu $Na_2Ge_7As_7$ bei 290 K.

Verbindung	$Na_2Ge_7As_7$
Molmasse	1078.6 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pnnm* (Nr. 58)
a	14.817(1) Å
b	28.698(1) Å
c	3.752(1) Å
V, Z	1595.46(7) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient μ(MoKα)	27.44 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.49 $g \cdot cm^{-3}$
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung Mo*Kα*	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	290 K
2θ-Bereich	$3.48 \leq 2\theta \leq 29.01$
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 10$
	$-36 \leq k \leq 34$
	$-4 \leq l \leq 3$
Anzahl Reflexe, R_{int}	6232, 0.0277
unabhängige Reflexe	2149
Parameter, Restraints	112, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	1.32
R1, wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0275, 0.0571
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0367, 0.0608
Restelektronendichte	1.59, -1.19 e $Å^{-3}$

$Na_2Ge_7As_7$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnnm* (Nr. 58) mit den Zellparametern *a* = 14.817(1) Å, *b* = 28.698(1) Å und *c* = 3.752(1) Å. Das Volumen beträgt *V* = 1595.5(1) $Å^3$, die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist *Z* = 4. Die Struktur von $Na_2Ge_7As_7$ ist aus vier teilbesetzten Natrium-, sieben Germanium- und sieben Arsenlagen aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 17 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 46 tabelliert.

Tabelle 17. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $Na_2Ge_7As_7$ bei 290 K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	4*g*	0.83(6)	0.1138(3)	0.3556(2)	0	0.044(2)
Na2	4*g*	0.46(4)	0.1430(8)	0.1516(4)	0	0.17(3)
Na3	4*g*	0.28(1)	0.5276(7)	0.0340(5)	0	0.034(1)
Na4	4*g*	0.42(4)	0.6514(8)	0.3422(6)	0	0.119(1)
Ge1	4*g*	1.0	0.1014(1)	0.8177(1)	0	0.0164(2)
Ge2	4*g*	1.0	0.1662(1)	0.6187(1)	0	0.0202(2)
Ge3	4*g*	1.0	0.2778(1)	0.0104(1)	0	0.0139(2)
Ge4	4*g*	1.0	0.3411(1)	0.4262(1)	0	0.0186(2)
Ge5	4*g*	1.0	0.4184(1)	0.5025(1)	0	0.0168(2)
Ge6	4*g*	1.0	0.4184(1)	0.2164(1)	0	0.0146(2)
Ge7	4*g*	1.0	0.7400(1)	0.2086(1)	0	0.0202(3)
As1	4*g*	1.0	0.0012(1)	0.2491(1)	0	0.0146(2)
As2	4*g*	1.0	0.1282(1)	0.5334(1)	0	0.0156(2)
As3	4*g*	1.0	0.1320(1)	0.0505(1)	0	0.0166(2)
As4	4*g*	1.0	0.2551(1)	0.2346(1)	0	0.0199(2)
As5	4*g*	1.0	0.4438(1)	0.1329(1)	0	0.0175(2)
As6	4*g*	1.0	0.4542(1)	0.3643(1)	0	0.0166(2)
As7	4*g*	1.0	0.7360(1)	0.0748(1)	0	0.0166(2)

Eine Darstellung der Elementarzelle von $Na_2Ge_7As_7$ ist in Abbildung 40 gezeigt.

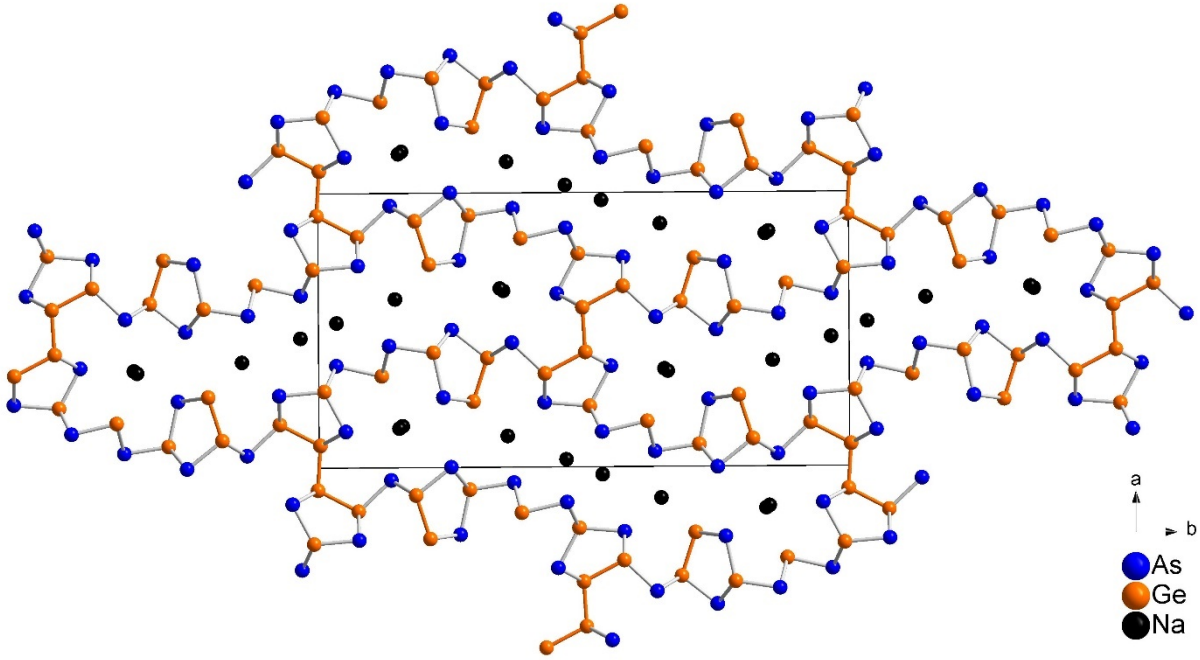


Abbildung 40. Elementarzelle von $Na_2Ge_7As_7$.

Im Gegensatz zu den zuvor aufgeführten Natrium-Germanium-Arseniden weist die Struktur von $Na_2Ge_7As_7$ weder kantenverknüpfte $GeAs_4$-Tetraeder, wie sie in $Na_{10}Ge_2As_6$ vorliegen auf, noch handelt sich um eine aus GeAs-Schichten aufgebaute Struktur wie es z.B. in $NaGe_6As_6$, $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) oder $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) der Fall ist. Stattdessen ist die Struktur von $Na_2Ge_7As_7$ aus Ringsystemen aufgebaut, die sich entlang der kristallographischen *c*-Richtung ausbreiten und so Kanäle ausbilden, in denen Natrium eingelagert ist. An der breitesten Stelle sind die Ringsysteme bis zu 26.1 Å breit. Die Höhe der Kanäle ist mit ca. sechs Å deutlich geringer. In Abbildung 40 ist einer der Kanäle dargestellt.

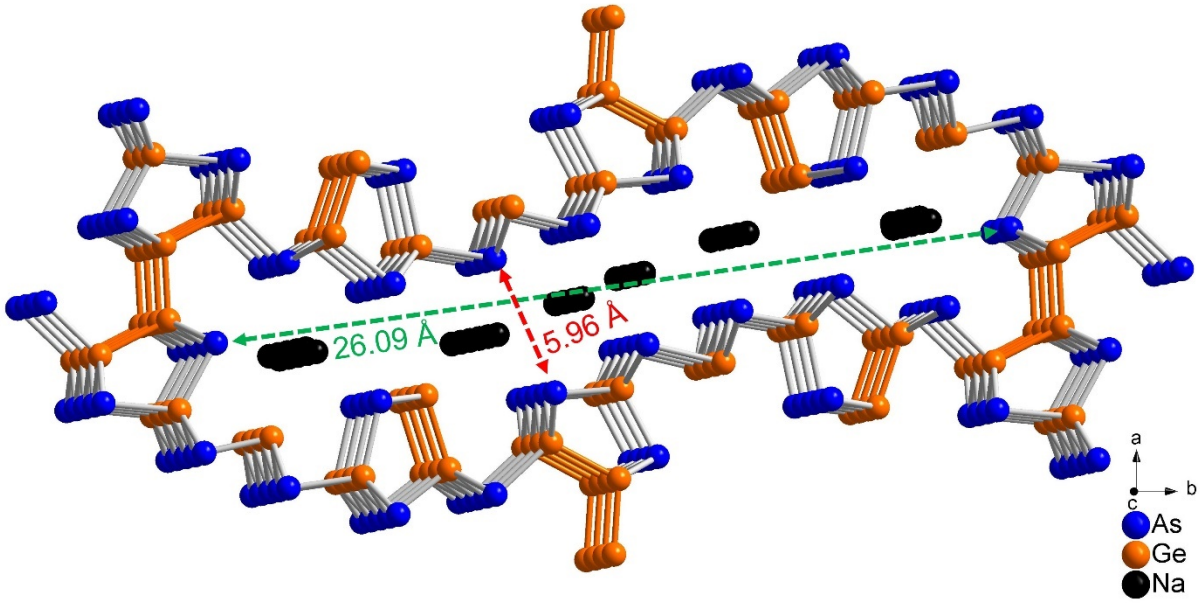


Abbildung 41. Strukturausschnitt von $Na_2Ge_7As_7$, der einen der Kanäle zeigt, in deren Inneren sich die Natriumatome befinden. An der breitesten Stelle sind die Kanäle bis zu 26 Å breit, wohingegen die Kanäle an der höchsten Stelle lediglich ca. 6 Å hoch sind.

Hauptbestandteil der Ringsysteme in $Na_2Ge_7As_7$ sind Fünfringe bestehend aus einer Ge_2-Hantel, die über zwei As-Atome mit einem dritten Ge-Atom verbunden sind. Fünfringe dieser Art sind unter anderem bekannt durch Verbindungen wie GeAs[96], KSi_3As_3[95] oder KGe_3As_3[89]. Abbildung 42 zeigt zur Veranschaulichung die Elementarzellen der Verbindungen KSi_3As_3[95] und KGe_3As_3[89] mit den verknüpften Fünfringen.

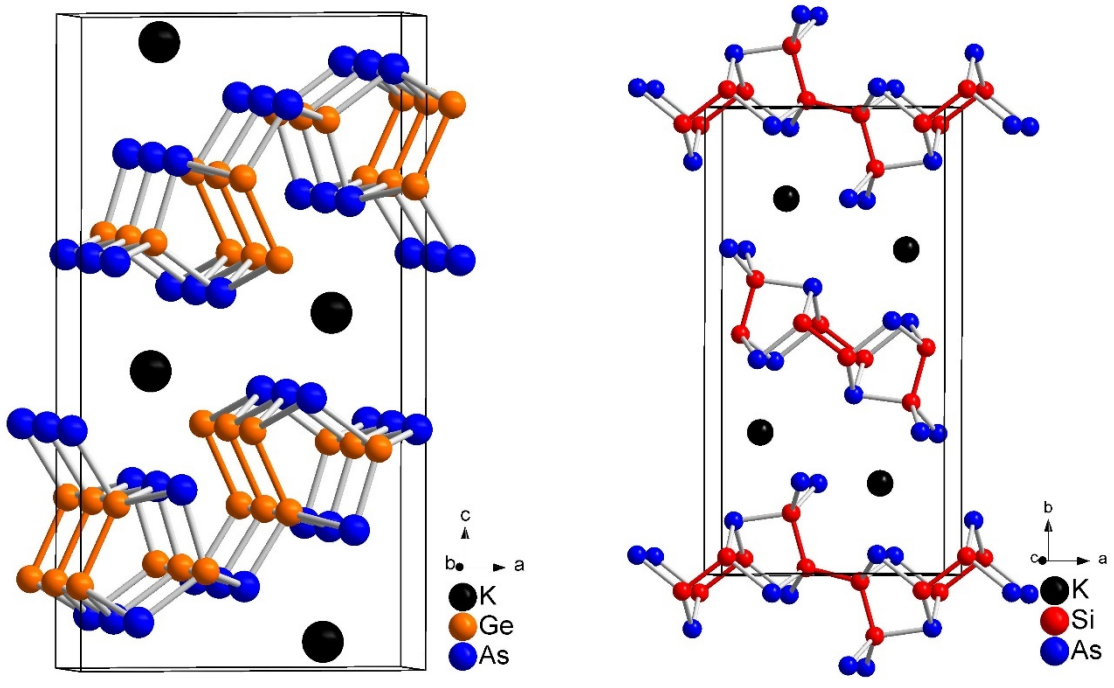


Abbildung 42. Elementarzellen der Verbindungen KGe_3As_3[89] (links) und KSi_3As_3[95] (rechts). Beide Verbindungen haben Fünfringe als Strukturmotiv, wie sie auch in $Na_2Ge_7As_7$ vorliegen.

$Na_2Ge_7As_7$ unterscheidet sich jedoch deutlich durch die Verknüpfung der Fünfringe untereinander, da sich im Gegensatz zu den zuvor genannten Verbindungen anstatt einer Schichtstruktur, 2-dimensionale Kanäle ausbilden. Während die Fünfringe in den zuvor genannten Verbindungen über ein verbrückendes Pnictogenatom (z.B. As in KGe_3As_3) bzw. über eine Si_2-Hantel (s. KSi_3As_3) miteinander verbunden sind, weist die Struktur von $Na_2Ge_7As_7$ noch weitere Verknüpfungsmuster auf. Abbildung 43 zeigt die drei verschiedenen Verknüpfungsvarianten in $Na_2Ge_7As_7$.

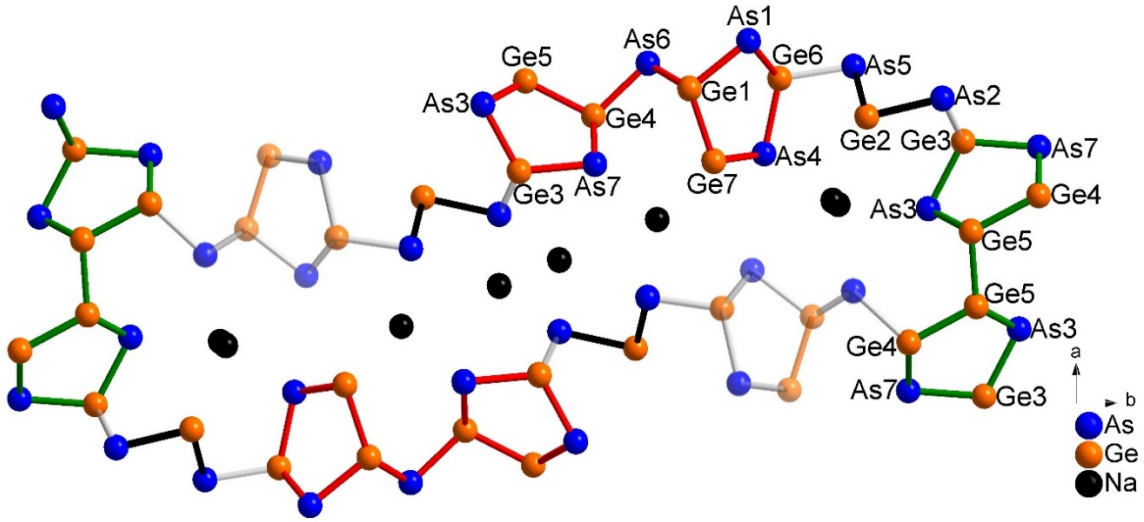


Abbildung 43. Verknüpfung der Fünfringe in $Na_2Ge_7As_7$. Grün: Verknüpfung über eine Ge_2-Bindung unter Ausbildung einer viergliedrigen Ge-Kette, analog zur viergliedrigen Si-Kette in KSi_3As_3.[95] Rot: Verknüpfung über ein exoständiges As-Atom, wie sie in ähnlicher Weise in $LiGe_3As_3$ vorliegt.[97] Schwarz: Verknüpfung über eine As-Ge-As-Dreierkette, die Analogien zu der schichtbildenden Einheit in $NaSn_2As_2$ hat.[98] Zusätzlich sind die Atombezeichnungen mit angegeben.

Zum einen lässt sich eine Verknüpfung zweier fünfgliedriger Ringe über eine Ge-Ge-Bindung beobachten (grün), wodurch sich eine viergliedrige Ge-Kette ausbildet, die Bestandteil beider Fünfringe ist. Diese Verknüpfungsvariante ist analog zu den viergliedrigen Si-Ketten in KSi_3As_3.[95] Neben der Verbrückung über eine Ge-Ge-Bindung liegt in $Na_2Ge_7As_7$ auch die Verbrückung zweier Fünfringe über ein exoständiges As-Atom vor (rot). Dies tritt in ähnlicher Weise auch in der Verbindung $LiGe_3As_3$ auf. Jedoch unterscheidet sich $LiGe_3As_3$ dahingehend, dass das verbrückende As-Atom mit dem einzelnen Ge-Atom des einen Fünfring verbunden ist, statt wie in $Na_2Ge_7As_7$ mit der Ge_2-Hantel des benachbarten Rings.[97] In $Na_2Ge_7As_7$ werden zwei der in Rot gezeigten Strukturfragmente über eine Dreiereinheit bestehend aus As-Ge-As (schwarz) miteinander verknüpft. Betrachtet man diesen Strukturausschnitt entlang der *c*-Achse, so bilden sich Schichten aus, die denen in $NaSn_2As_2$ sehr ähnlich sind.[98]

Die Bindungslängen der GeAs-Bindungen variieren zwischen *d*(Ge6-As5) = 2.42 Å und *d*(Ge2-As5) = 2.52 Å, die der Ge-Ge-Bindungen zwischen *d*(Ge5-Ge5) = 2.42 Å und *d*(Ge4-Ge5) = 2.47 Å. Betrachtet man die Oxidationsstufen, die den Atomen aufgrund ihrer Koordination zugeordnet werden können (s. Abbildung 43), so zeigt sich, dass die Oxidationsstufen der Germaniumatome zwischen +II (Ge5, Ge7), +III (Ge1, Ge2, Ge4) und +IV (Ge3, Ge6) variieren. Die Oxidationsstufe der Arsenatome ist auf -III limitiert.

Summiert man nun die Oxidationsstufen der Germanium- und Arsenatome auf, so ergibt sich als Resultat ein Wert von ± 0. Damit ist das GeAs-Ringsystem elektroneutral. Dieses führt jedoch aufgrund der Ladung der Natriumatome im Inneren der Kanäle zu einer geladenen Verbindung mit einer formalen Ladung von +2. *Khatun* et al kamen zum gleichen Ergebnis für die Verbindung $NaGe_6As_6$ und begründeten ihr Ergebnis damit, dass sich die überschüssigen Elektronen über die gesamten Germaniumarsenid-Schichten verteilen und somit ein n-dotierter Halbleiter entsteht.[85] Ihre Rechnungen zeigten, dass es sich um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 0.58 eV handelt. Dies könnte auch auf $Na_2Ge_7As_7$ zutreffen, da die Impedanzmessungen in Kapitel 5.7.6 zeigen, dass es sich bei $Na_2Ge_7As_7$ um eine Verbindung mit halbleitenden Eigenschaften handelt. Betrachtet man die Koordination der Natriumatome im Inneren der Kanäle, so stellt man fest, dass drei der vier Natriumatome von sieben Atomen koordiniert werden. Jedoch unterscheidet sich die Anzahl der koordinierenden As- und Ge-Atome der einzelnen Lagen. Lediglich Na4 ist nur von sechs weiteren Atomen koordiniert. In Abbildung 44 sind die Koordinationspolyeder der in den Kanälen lokalisierten Natriumatome dargestellt.

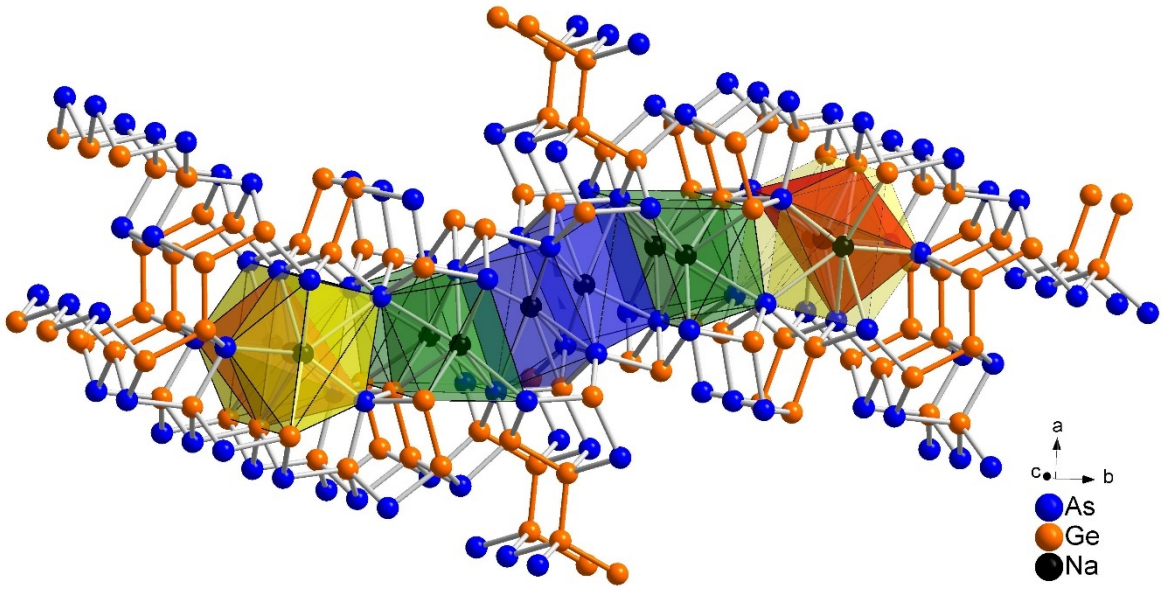


Abbildung 44. Koordinationspolyeder um die Natriumatome im Inneren der Kanäle. Die Polyeder um die verschiedenen Natriumlagen sind in unterschiedlichen Farben gezeigt: Na1 = grün, Na2 = gelb, Na3 = blau, Na4 = rot. Betrachtet wurde der Abstand bis *d* = 3.62 Å.

Bei dem sich um Na1 ausbildenden Koordinationspolyeder (grün) handelt es sich um ein trigonales Prisma bestehend aus vier Arsenatomen und zwei Germaniumatomen, dessen eine Viereckfläche durch ein zusätzliches Arsenatom überkappt ist. Die Bindungslängen der Na-As-Bindungen variiert dabei im Bereich von *d*(Na-As) = 3.16 – 3.48 Å, der Na-Ge-Abstand beträgt *d*(Na-Ge) = 3.23 Å. Alle Natriumlagen sind nur teilbesetzt. Die Na1-Lage ist zu 83 % besetzt (S.O.F. = 0.83(6)). Analog zu Na1 ist auch Na2 (gelb) durch vier Arsen- und zwei Germaniumatome koordiniert und es bildet sich eine verzerrt trigonal prismatische Koordination um Na2 aus. Die Prismen um Na1 und Na2 sind über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft. Wie bereits bei Na1 tritt auch bei Na2 eine Überkappung des Prismas

durch ein zusätzliches Arsenatom auf. Die Na-As-Abstände liegen dabei im Bereich von *d*(Na-As) = 2.90 – 3.50 Å, der Na-Ge-Abstand beläuft sich auf *d*(Na-Ge) = 3.52 Å. Die Na2-Lage ist zu 42 % besetzt (S.O.F. = 0.42(4)). Das Koordinationsverhalten von Na3 (grün) verhält sich ähnlich zu dem von Na1, jedoch wird das trigonale Prisma ausschließlich durch Arsenatome aufgespannt. Auch wird anstelle einer Viereckfläche eine der Dreiecksflächen durch ein Germaniumatom überkappt. Der Na-As-Abstand variiert zwischen *d*(Na-As) = 2.98 - 3.30 Å, der Na-Ge-Abstand beträgt *d*(Na-Ge) = 3.15 Å. Die Na3-Lage ist zu 28 % besetzt (S.O.F. = 0.28(1)). Ein von den anderen Natriumlagen völlig verschiedenes Koordinationpolyeder weist Na4 (rot) auf. Na4 wird durch fünf Arsenatome und ein Germaniumatom koordiniert und bildet eine stark verzerrte, oktaedrische Koordination aus. Der Abstand zum distalen As-Atom beträgt *d*(Na4-As6) = 2.99 Å, der zum distalen Ge-Atom *d*(Na4-Ge2) = 2.93 Å. Für die apikalen Abstände ergeben sich Abstände zwischen *d*(Na4-As4) = 3.28 Å und *d*(Na4-As3) = 3.62 Å. Die Na4-Lage ist nur zu 46 % besetzt (S.O.F. = 0.46(4)). Abbildung 45 zeigt die Koordination der Natriumlagen mit Bindungslängen und Atombezeichnungen.

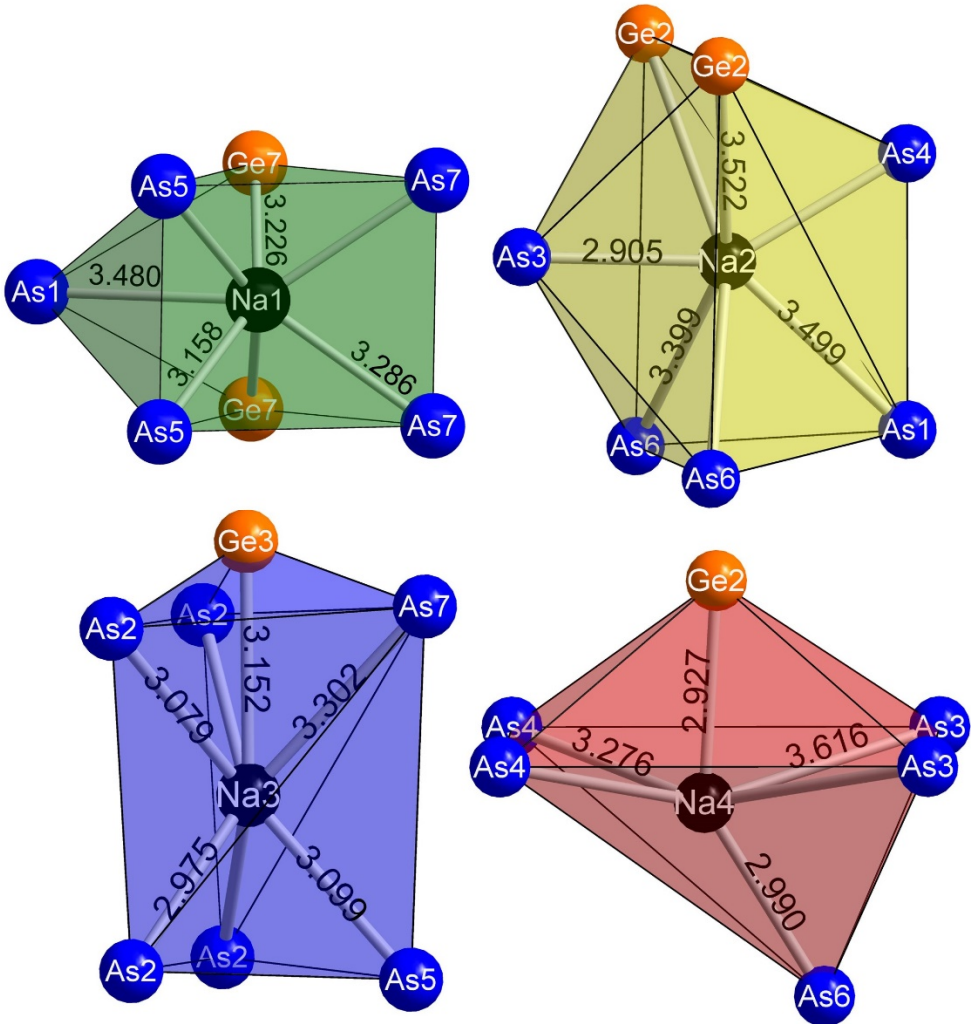


Abbildung 45. Koordinationspolyeder der Natriumlagen mit Bindungslängen und Atombezeichnung.

5.7.6 Impedanzspektroskopie

Zur Aufnahme der Impedanzspektren wurde eine Probe von $Na_2Ge_7As_7$ in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre zu einem feinen Pulver gemörsert und mittels einer hydraulischen Presse mit einem Druck von sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug ca. zehn Minuten. Der so erhaltene Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.86 auf. Es wurden temperaturabhängige Spektren im Temperaturbereich von 50 - 300 °C aufgezeichnet, wobei zwei Zyklen bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlvorgang untersucht wurden. Die Anregungsspannung bei den Leitfähigkeitsmessung an $Na_2Ge_7As_7$ betrug 50 mV. Es wurden Spektren im Frequenzbereich von 1 Hz ≤ ω ≤ 100 kHz aufgezeichnet. Für die Auswertung der Daten wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet. Als Ersatzschaltbild wurde ein R-C-Glied benutzt.

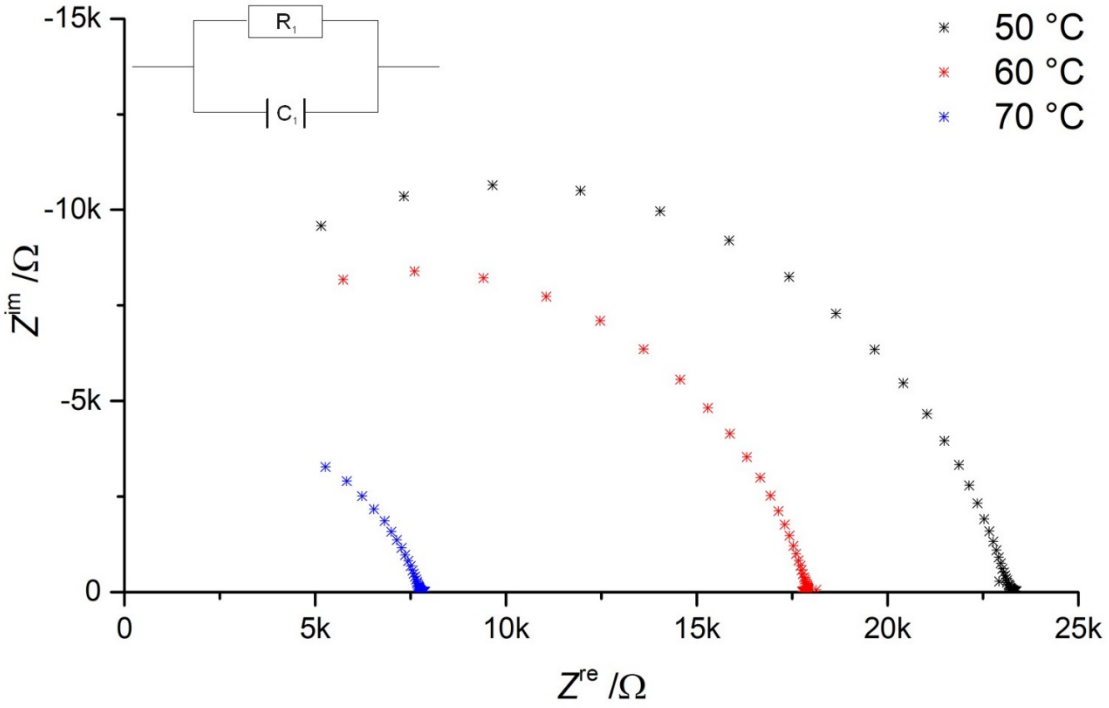


Abbildung 46. Nyquist-Plots von $Na_2Ge_7As_7$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die in Abbildung 46 dargestellten Nyquist-Plots zeigen deutliche Halbkreise, was dem charakteristischen Verlauf eines Spektrums für Halbleiter entspricht. Für die spezifische Leitfähigkeit von $Na_2Ge_7As_7$ wurde bei 50 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 1.19 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1} und bei 300 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 1.56 \cdot 10^{-2}$ Scm^{-1} ermittelt. Aus den ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten wurde mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsernergie von E_a = 0.45 eV ermittelt. Die ermittelten Werte sind jedoch kritisch zu betrachten, da es sich bei $Na_2Ge_7As_7$ um einen Halbleiter handelt und bei Halbleitern die spezifische Leitfähigkeit stark von der Defektkonzentration abhängt. Der zugehörige Arrhenius-Plot mit Ausgleichsgerade ist in Abbildung 47 gezeigt.

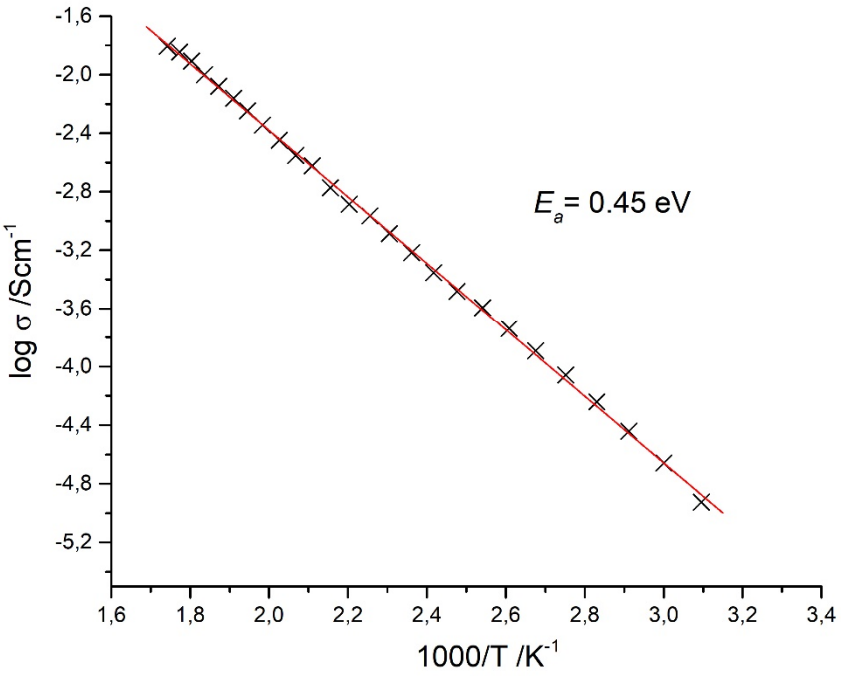


Abbildung 47. Arrhenius-Plot der Leitfähigkeiten von $Na_2Ge_7As_7$.

5.8 Die Verbindung $NaGe_3As_3$

5.8.1 Darstellung

Die Verbindung $NaGe_3As_3$ konnte durch eine Festkörperreaktion von Na_3As, Germanium und Arsen bei 670 °C dargestellt werden. Dazu wurden die Edukte einer Zusammensetzung von $Na_{3.3}Ge_6As_6$ entsprechend eingewogen, mittels Achatmörser homogenisiert und in eine graphitierte Ampulle überführt. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen, der mit einer Heizrate von 3.0 °C/min auf die Reaktionstemperatur von 670 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur zwei Tage gehalten wurde, bevor die Ampulle abgeschreckt wurde. Das Produkt wurde im Anschluss homogenisiert und erneut bei 670 °C drei Tage umgesetzt, bevor die Ampulle abgeschreckt wurde. Eine Einwaage der Zusammensetzung von $NaGe_3As_3$ entsprechend führte, vermutlich aufgrund der Reaktion von Natrium mit der Ampullenwand, zu keiner phasenreinen Bildung der gewünschten Verbindung, weshalb die Synthese mit einem Natriumüberschuss von ca. 60 Massen-% durchgeführt werden musste. Dennoch konnte auch nach der Syntheseoptimierung in jeder Probe die Bildung einer bis dato unbekannten Phase nicht verhindert werden.

5.8.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen ($Ø$ = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $NaGe_3As_3$ gehörenden Reflexe konnten mit einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von a = 3.750(1) Å, b = 15.627(1) Å und c = 22.602(1) Å bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen beträgt V = 1324.7(2) Å^3. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 48 dem aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

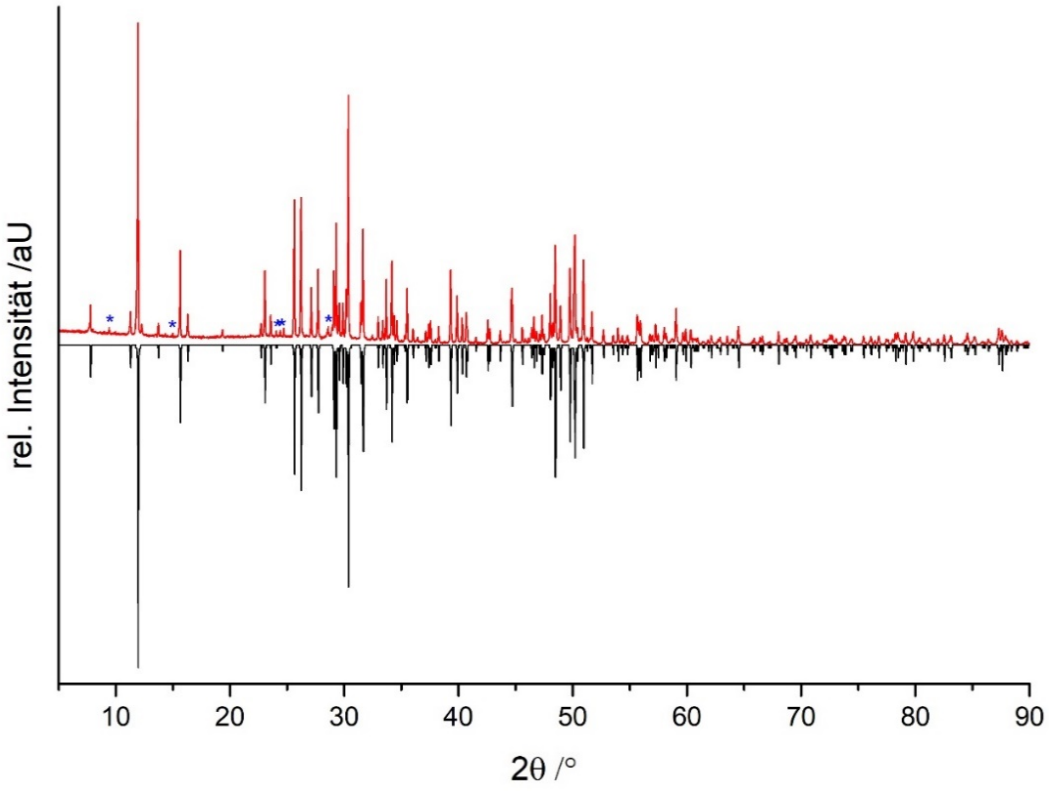


Abbildung 48. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $NaGe_3As_3$(rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $NaGe_3As_3$ (schwarz). Fremdreflexe sind mit einem * markiert.

5.8.3 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse

Abbildung 49 zeigt eine rasterelektromikroskopische Aufnahme eines nadelförmigen Kristalls von $NaGe_3As_3$ bei einer Kathodenspannung von 15 kV.

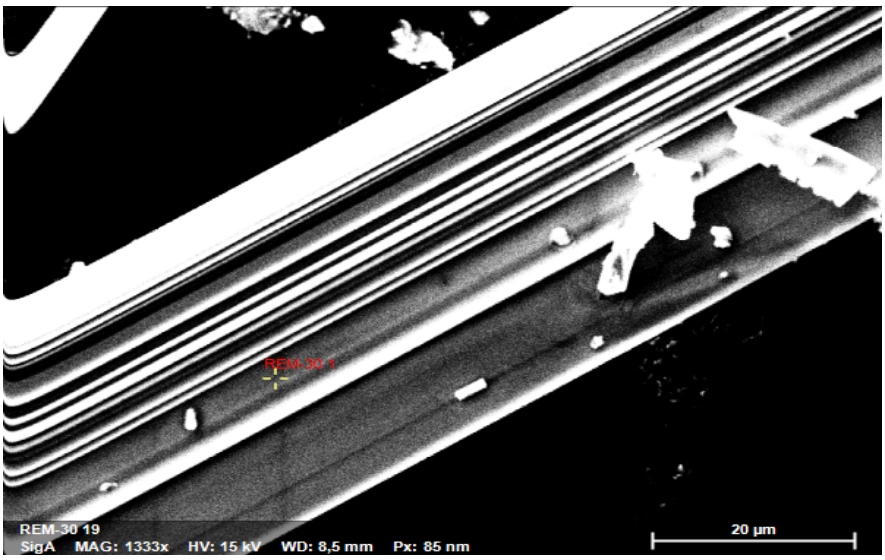


Abbildung 49. Elektromikroskopische Aufnahme nadelförmiger Kristalle von $NaGe_3As_3$.

Wie zuvor bei den zuvor aufgeführten Verbindungen $Na_3Ge_6As_6$, $Na_{0.5}Ge_9As_9$, $Na_{0.169}Ge_3As_3$ und $Na_2Ge_7As_7$ konnte auch bei $NaGe_3As_3$ kein gut definierter Kristall separiert werden. Stattdessen handelt es sich bei der untersuchten Probe erneut um aneinander gewachsene

nadelförmige Kristalle (s. Abbildung 49). Neben den elektromikroskopischen Aufnahmen, wurde auch eine quantitative Bestimmung der Elemente mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18. Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und die gemäß der Zusammensetzung von $NaGe_3As_3$ berechneten Werte.

	Na	**Ge**	**As**
Masse norm. /%	5.81	45.98	48.21
Abs. Fehler /% (3 sigma)	0.19	1.04	1.23
rel. Fehler /% (3 sigma)	3.68	2.61	2.96
Ergebnis EDX Analyse /Atom-%	16.52	41.40	42.08
$NaGe_3As_3$ ber. /Atom-%	14.30	42.80	42.80

Wie Tabelle 18 zu entnehmen ist, wurde mittels energiedispersiven Röntgenspektroskopie für den Natriumgehalt des untersuchten Kristalls ein Wert von ca. 16.5 Atom-% ermittelt. Dieser ist damit höher als der gemäß der Zusammensetzung zu erwartende Wert von ca. 14.3 Atom-%. Die für den Germanium- und Arsengehalt ermittelten Werte sind hingegen mit ca. 41.4 bzw. ca. 42.1 Atom-% etwas zu niedrig. Jedoch liegt das Ge : As-Verhältnis, wie erwartet, bei nahezu 1 : 1 und stimmt somit mit den Erwartungen gemäß der Zusammensetzung von 1 : 3 : 3 von Na : Ge : As überein. Dieses Verhalten konnte bereits bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie an einem Kristall von $Na_2Ge_7As_7$ beobachtet werden. Das Ergebnis der EDX-Analyse bestätigt die Summenformel $NaGe_3As_3$. Bei einer reinen Koordination der Natriumatome durch ausschließlich Arsen würde sich eine Summenformel von $NaGe_2As_4$ ergeben, die ein deutlich höheres und vom Germaniumgehalt stärker abweichendes Ergebnis für den Arsengehalt liefern würde.

5.8.4 DFT-Rechnungen zu $NaGe_3As_3$

Wie bereits in Kapitel 5.7.3 bei $Na_2Ge_7As_7$, konnte auch bei $NaGe_3As_3$ durch das Ergebnis der quantitativen, energiedispersiven Röntgenspektroskopie die Zusammensetzung der Verbindung festgelegt werden. Um die tatsächliche Besetzung der einzelnen Atomlagen zu bestimmen, wurden auch bei $NaGe_3As_3$ DFT-Rechnungen durchgeführt. Um die Anzahl an möglichen Konfigurationen auf ein angemessenes Maß zu reduzieren, wurden vorab einige Restriktionen bezüglich der Besetzungen einiger Atomlagen mittels chemischer Intuition festgelegt. Zu Beginn wurden alle vierfach koordinierten Atompositionen durch Germanium besetzt, da dies dem üblichen Valenzverhalten von Germaniumkationen entspricht. Aufgrund dieser Überlegung konnten somit von Beginn an vier der sechs Germaniumlagen festgelegt werden. Unter Verwendung dieser Randbedingungen wurden Strukturmodelle der einzelnen Besetzungsvarianten erstellt (insgesamt 28), die bei den theoretischen Rechnungen als Startmodelle dienten. Von den Rechnungen zu den 28 Modellen konnte nur für elf Modelle

eine Konvergenz des SCF ermittelt werden. Für die Berechnung der Energiedifferenz wurde der energetisch günstigste Strukturvorschlag als Ausgangspunkt herangezogen. Der energetische Unterschied der vier stabilsten Modelle liegt innerhalb von ΔE = +10 kJ mol^{-1}. Die Energiedifferenz des finalen Strukturmodells und des nächststabileren Modells beträgt ΔE = +2.3 kJ mol^{-1}. Der strukturelle Unterschied der beiden Modelle liegt lediglich in der Anordnung eines Ge- und eines As-Atoms. Die stabilsten Strukturmodelle weisen jedoch alle eine As_2-Hantel auf (Abbildung 50 a), b)). Da den Berechnungen der Energiedifferenzen immer die Annahme zugrunde liegt, dass diese bei 0 K bestimmt werden, kann nicht vollends ausgeschlossen werden, dass es auch eine Variante mit der entgegensetzen Besetzung durch As und Ge existiert. Die Energiedifferenz der zwei anderen Modelle ist mit ΔE = +5.7 kJ mol^{-1} bzw. ΔE = +9.6 kJ mol^{-1} deutlich höher. Abbildung 50 zeigt die entscheidenden Strukturausschnitte der untersuchten Modelle, sowie die berechneten relativen Energien der untersuchten Konfigurationen.

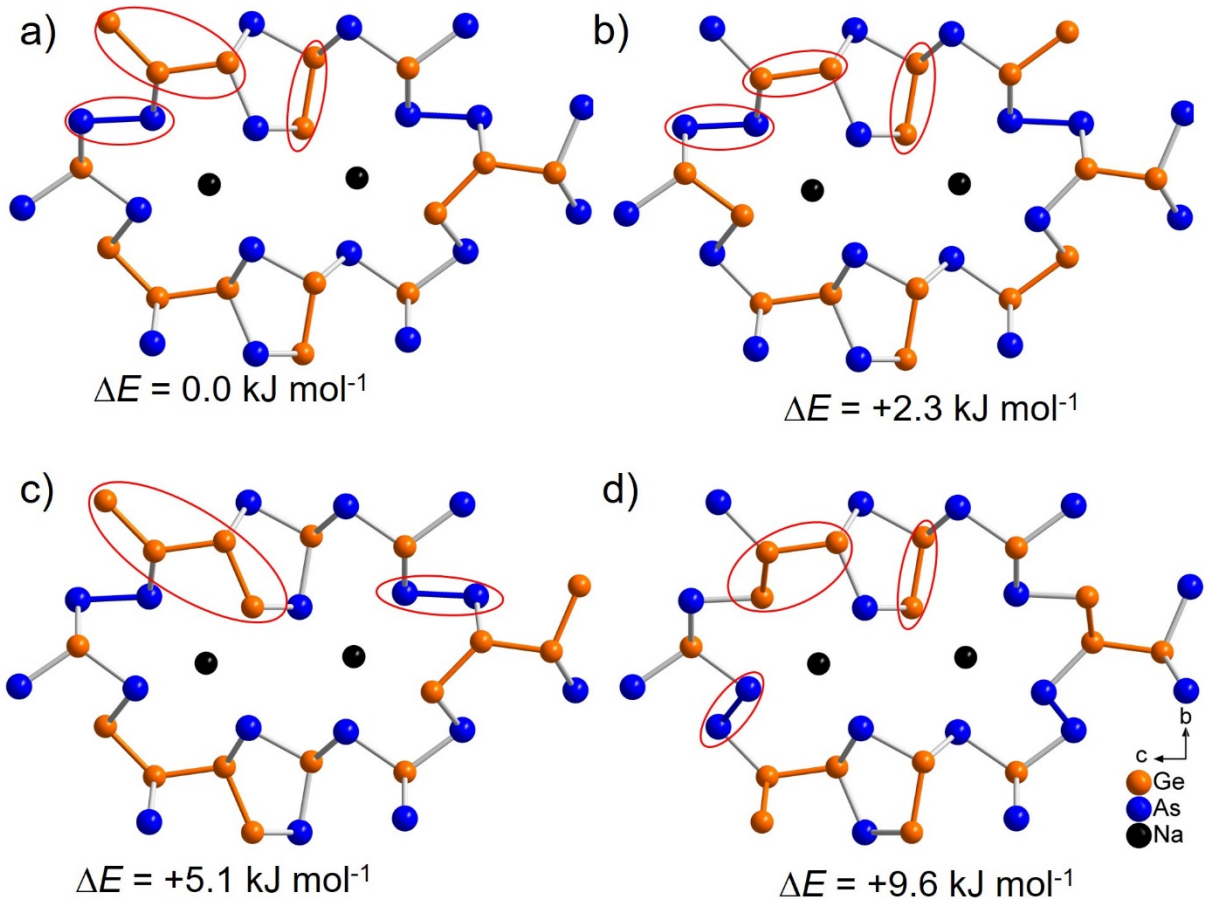


Abbildung 50. Für die DFT Rechnungen verwendete Konfigurationsmodelle mit der Zusammensetzung $NaGe_3As_3$, bei denen eine Konvergenz des SCF auftrat. Strukturelle Unterschiede sind mit roten Umrahmungen hervorgehoben. Modell c) weist eine Ge-Viererkette auf, Modell und b) und d) zeigen eine andere Orientierung der Ge2-Hantel im Fünfring. a) zeigt die Struktur von $NaGe_3As_3$.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigen, dass eine Anordnung der Ge_2-Hantel des Fünfrings ohne die Bildung einer Ge-Vierfachkette energetisch bevorzugt ist. Stattdessen enthält die Struktur As_2-Hanteln und Ge-Dreierketten. Außerdem zeigen die Rechnungen,

dass es energetisch günstig ist, wenn eine der Natriumlagen ausschließlich durch As umgeben ist. Die zweite Natriumlage hingegen ist im stabilsten Modell auch von einem Ge-Atom umgeben.

5.8.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter, nadelförmiger Einkristall wurde in der Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre separiert und in ein mit Mineralöl gefülltes Schälchen überführt. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem SuperNova Einkristalldiffraktometer mit Eos-Detektor der Firma *Rigaku* mit Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei 123 K durchgeführt. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19. Kristallographische Daten zu $NaGe_3As_3$ bei 123 K.

Verbindung	$NaGe_3As_3$
Molmasse	465.5 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$ (Nr.36)
a	3.729(1) Å
b	15.581(1) Å
c	22.571(1) Å
V, Z	1311.6(1) $Å^3$, 8
Absorptionskoeffizient μ(MoKα)	28.61 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.71 $g \cdot cm^{-3}$
Diffraktometer	*Rigaku* Supernova
Strahlung Mo*Kα*	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	123 K
2θ-Bereich	$3.61 \leq 2\theta \leq 26.37$
hkl-Bereich	$-3 \leq h \leq 4$
	$-19 \leq k \leq 19$
	$-27 \leq l \leq 28$
Anzahl Reflexe, R_{int}	3514, 0.0366
unabhängige Reflexe	1508
Parameter, Constraints	85, 1
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	1.42
R1, wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0309, 0.0675
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0339, 0.0686
Restelektronendichte	0.88, -0.96 e $Å^{-3}$

$NaGe_3As_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) mit den Zellparametern a = 3.729(1) Å, b = 15.581(1) Å und c = 22.571(1) Å. Das Volumen beläuft sich auf V = 1311.6(1) $Å^3$, die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist Z = 8. Die Struktur von $NaGe_3As_3$ ist aus zwei voll besetzten Natrium- und je sechs Germanium- und Arsenlagen

aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 48 tabelliert.

Tabelle 20. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $NaGe_3As_3$ bei 123 K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	4*a*	1.0	0	0.1479(4)	0.143(6)	0.021(2)
Na2	4*a*	1.0	0	0.3664(4)	0.417(6)	0.032(2)
Ge1	4*a*	1.0	0	0.1334(1)	0.482(6)	0.0098(4)
Ge2	4*a*	1.0	0	0.2882(1)	0.297(6)	0.0115(4)
Ge3	4*a*	1.0	0	0.3998(1)	0.222(6)	0.0098(4)
Ge4	4*a*	1.0	0	0.0237(1)	0	0.0117(4)
Ge5	4*a*	1.0	0	0.3781(1)	0.115(6)	0.0097(4)
Ge6	4*a*	1.0	0	0.6103(1)	0.339(6)	0.0095(4)
As1	4*a*	1.0	0	0.0003(1)	0.230(6)	0.0099(3)
As2	4*a*	1.0	0	0.0078(1)	0.339(6)	0.0097(4)
As3	4*a*	1.0	0	0.2083(1)	0.578(6)	0.0094(4)
As4	4*a*	1.0	0	0.5234(1)	0.072(6)	0.0114(4)
As5	4*a*	1.0	0	0.6998(1)	0.429(6)	0.0091(4)
As6	4*a*	1.0	0	0.7041(1)	0.251(6)	0.0125(4)

$NaGe_3As_3$ bildet analog zu $Na_2Ge_7As_7$ ebenfalls Ringsysteme aus, die entlang der kristallographischen *a*-Richtung zu zweidimensionalen Kanälen verknüpft sind. In den Hohlräumen der Kanäle sind die Natriumlagen lokalisiert. Die Kanäle sind ca. 14 Å breit und ca. 4.6 Å hoch. Die Kanäle in $NaGe_3As_3$ sind somit nur etwa halb so breit wie die von $Na_2Ge_7As_7$ (ca. 26 Å). Der Unterschied in der Höhe der Kanäle fällt hingegen gering aus. ($NaGe_3As_3$: 4.60 Å; $Na_2Ge_7As_7$: 5.96 Å). Abbildung 51 zeigt einen der Kanäle von $NaGe_3As_3$ mit den entsprechenden Werten für die Höhe und die Breite.

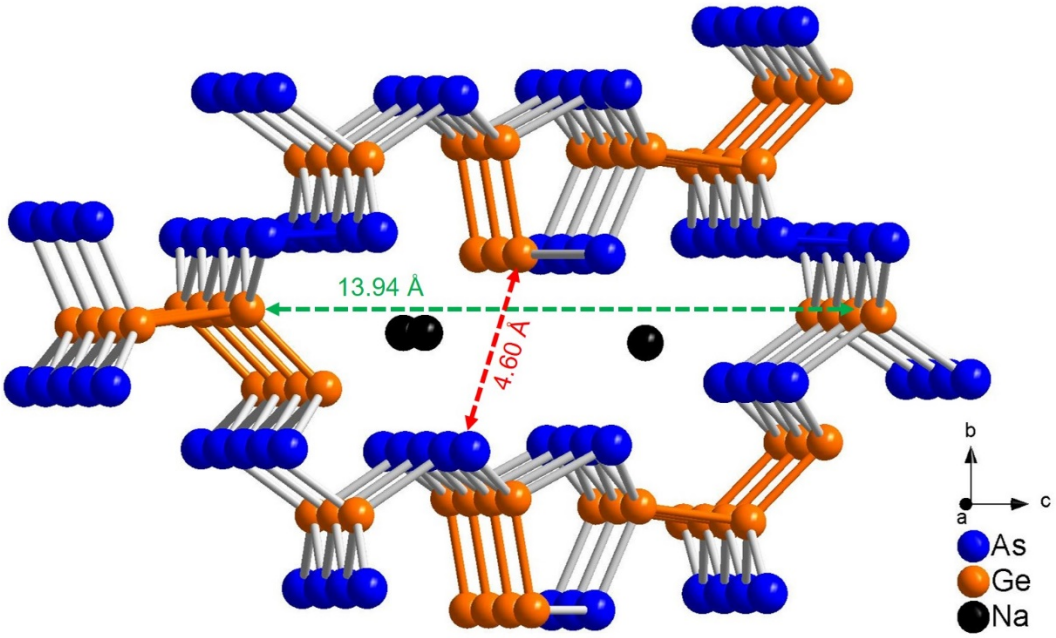


Abbildung 51. Einer der Kanäle von $NaGe_3As_3$ mit den entsprechenden Werten für die Höhe und die Breite des Kanals.

Vergleicht man die Ringsysteme von $NaGe_3As_3$ und $Na_2Ge_7As_7$ fällt auf, dass das Ringsystem von $NaGe_3As_3$ deutlich kleiner ist. Während ein Ringsystem in $NaGe_3As_3$ aus lediglich zwei miteinander verknüpften Fünfringen besteht, sind in $Na_2Ge_7As_7$ zehn Fünfringe auf verschiedene Arten miteinander verknüpft. Die Elementarzelle von $NaGe_3As_3$ ist in Abbildung 52 dargestellt.

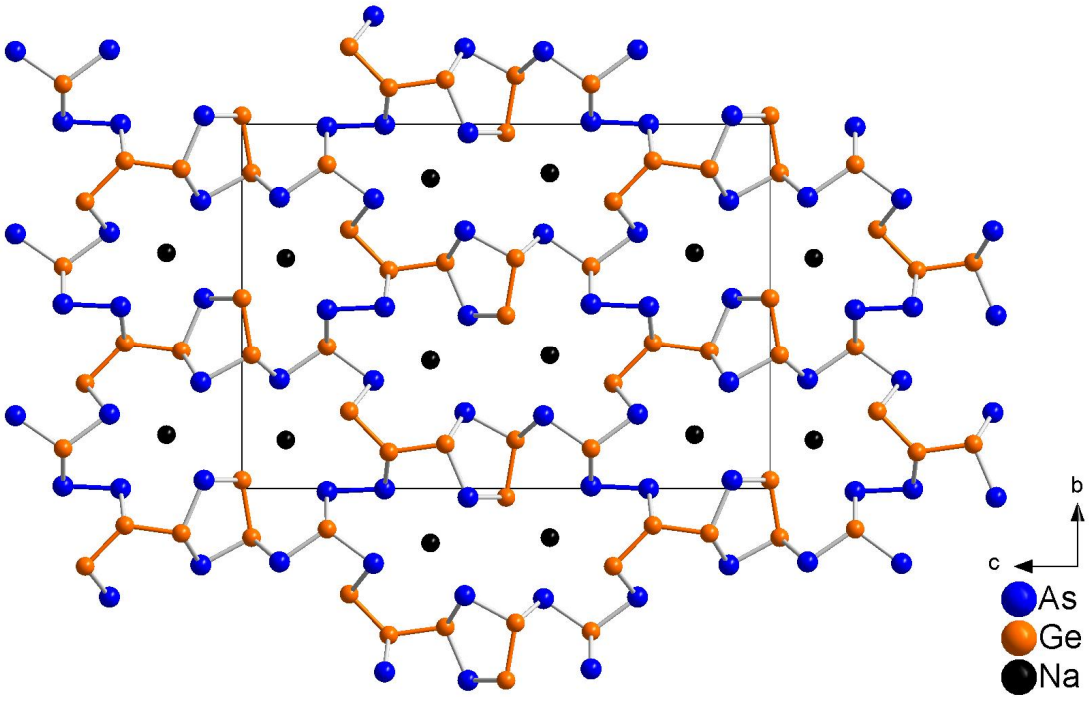


Abbildung 52. Elementarzelle von $NaGe_3As_3$.

Neben den Fünfringen sind die Ringsysteme von $NaGe_3As_3$ aus As_2-Hanteln und dreigliedrigen Ge-Ketten aufgebaut, wobei eines der Ge-Atome gleichzeitig Bestandteil eines Fünfrings ist. Beide Strukturmotive treten bei den Ringsystemen in $Na_2Ge_7As_7$ nicht auf. Die Bindungslängen der Ge-As-Bindungen in $NaGe_3As_3$ liegen zwischen *d*(Ge3-As1) = 2.44 Å und *d*(Ge2-As6) = 2.51 Å, die der Ge-Ge-Bindungen zwischen *d*(Ge2-Ge3) = 2.43 Å und *d*(Ge1-Ge4) = 2.48 Å. Betrachtet man die Oxidationsstufen, die den Atomen aufgrund ihrer Koordination zugeordnet werden können, so zeigt sich, dass die Oxidationsstufen der Germaniumatome zwischen +II (Ge2, Ge3, Ge4), +III (Ge1, Ge5,) und +IV (Ge6) variieren. Die Oxidationsstufen der Arsenatome variieren zwischen -II (As1, As2) und -III (As3, As4, As5, As6) (s. Abbildung 53).

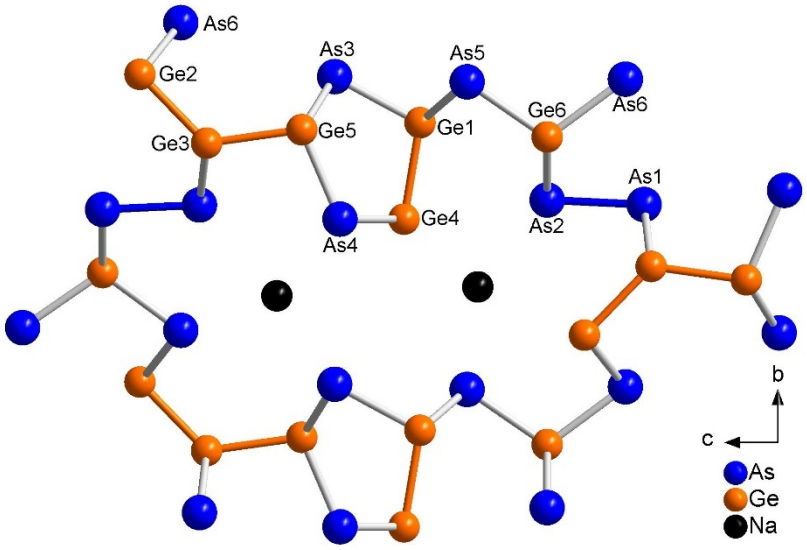


Abbildung 53. Strukturausschnitt von $NaGe_3As_3$ mit Angabe der Atombezeichnungen.

Summiert man nun die formalen Oxidationsstufen der Germanium- und Arsenatome auf, so ergibt sich als Resultat ein Wert von ± 0. Damit ist auch das GeAs-Ringsystem in $NaGe_3As_3$ formal elektroneutral. Dieses führt jedoch aufgrund der Ladung der Natriumatome zu einer geladenen Verbindung mit einer formalen Ladung von +1. Wie bereits für $Na_2Ge_7As_7$ angenommen, verteilt sich vermutlich auch bei $NaGe_3As_3$ das zusätzliche Elektron über das Ringsystem.

Bezüglich der Koordination der Natriumatome im Inneren der Kanäle lassen sich Gemeinsamkeiten zwischen $NaGe_3As_3$ und $Na_2Ge_7As_7$ feststellen. Jedes Natriumatom ist durch jeweils sieben Atome koordiniert. In beiden Fällen bildet sich ein einfach überkapptes, trigonales Prisma als Koordinationspolyeder aus (s. Abbildung 54).

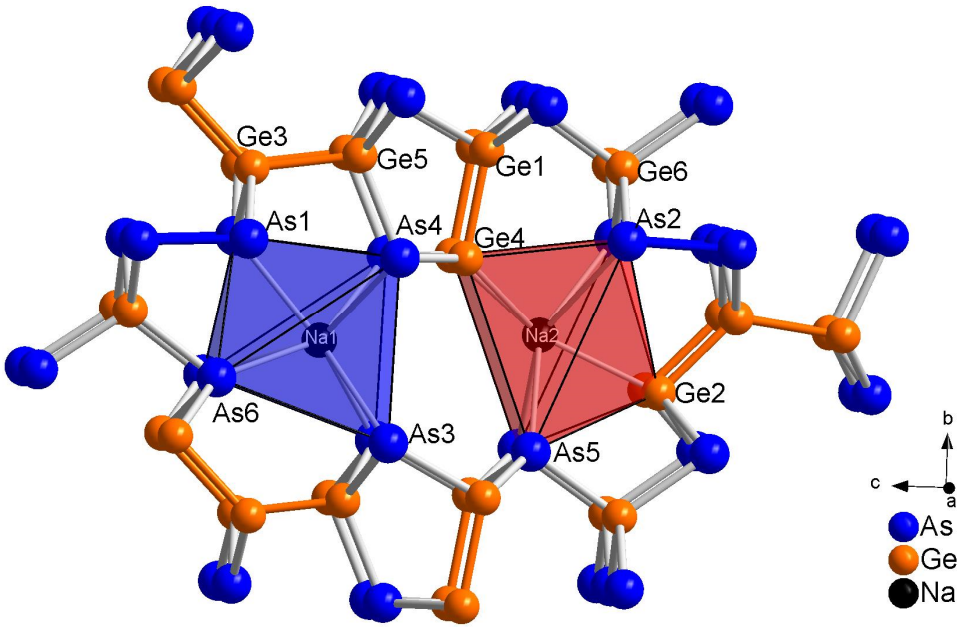


Abbildung 54. Strukturausschnitt aus $NaGe_3As_3$ mit Atombezeichnungen und den Koordinationspolyedern der Natriumlagen.

Jedoch unterscheiden sich die Polyeder hinsichtlich ihres Aufbaues. Während das trigonale Prisma um Na1 durch sechs koordinierende Arsenatome aufgespannt wird, wird das Prisma um Na2 durch vier Arsen- und zwei Germaniumatome aufgespannt. Die Überkappung erfolgt im Falle von Na1 durch ein Arsenatom (As1), wohingegen die Überkappung des Prismas um Na2 durch ein Germaniumatom (Ge2) erfolgt. Die beiden Koordinationspolyeder der Natriumlagen sind in Abbildung 55 dargestellt.

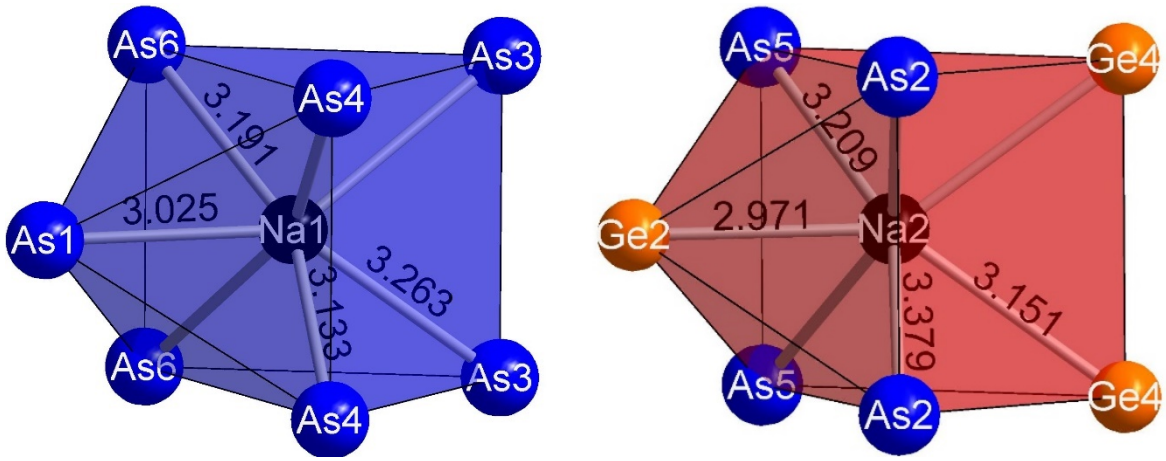


Abbildung 55. Koordinationspolyeder um die Natriumlagen. Das blaue Polyeder zeigt die Koordination um Na1, das rote die Koordination um Na2. Zusätzlich sind die Atombezeichnungen und Bindungslängen der koordinierenden Atome abgebildet.

Die Na-As-Abstände von Na1 liegen im Bereich von *d*(Na1-As1) = 3.03 Å und *d*(Na1-As3) = 3.26 Å. Der Abstand zum überkappenden Arsenatom ist mit *d*(Na1-As1) = 3.03 Å am kürzesten. Die Bindungslängen von Na2 zu den Germaniumatomen liegen bei *d*(Na2-Ge4) = 3.15 Å, die Abstände zu den prismaaufspannenden Arsenatomen bei *d*(Na2-As5) = 3.20 Å

bzw. *d*(Na2-As2) = 3.38 Å. Der Abstand zum überkappenden Germaniumatom ist mit *d*(Na2-Ge2) = 2.97 Å deutlich kürzer als die zu den übrigen Atomen.

5.8.6 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an $NaGe_3As_3$ wurde eine Probe der Substanz in einer Glovebox fein gemörsert und in ein Presswerkzeug eingefüllt. Im Anschluss daran wurde das feine Pulver mit einem Druck von ca. sechs Tonnen zu einem Pressling gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug zehn Minuten. Der verwendete Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.76 auf. Die Messungen erfolgten mit einer Anregungsspannung von 50 mV im Frequenzbereich von 50 mHz bis 200 kHz. Der untersuchte Temperaturbereich betrug 35 °C bis 200 °C. Es wurden zwei Zyklen bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlvorgang aufgezeichnet. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlvorgang verwendet. Als Ersatzschaltbild wurde ein R-C-Glied benutzt. Abbildung 56 zeigt exemplarisch einige der aufgezeichneten Spektren als Nyquistplots.

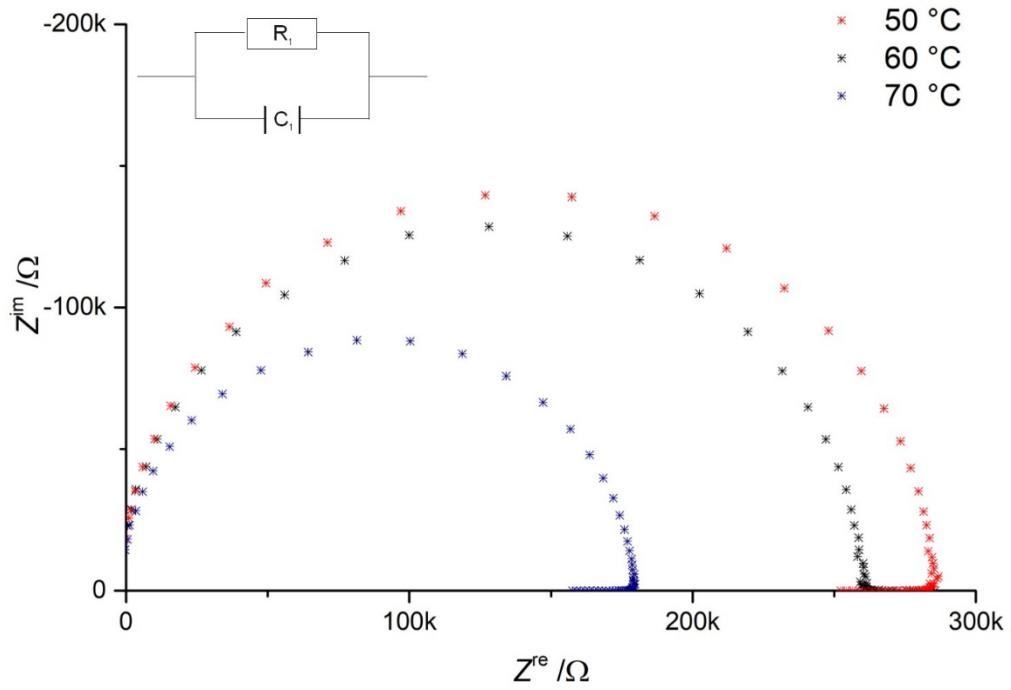


Abbildung 56. Nyquistplots zu $NaGe_3As_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

Wie $Na_2Ge_7As_7$ zeigt auch $NaGe_3As_3$ halbleitende Eigenschaften. In den Nyquist-Diagrammen ist deutlich der charakteristische Halbkreis zu erkennen. Im untersuchten Frequenzbereich weisen die Spektren keine Warburgdiffusion auf, was auf einen Elektronenleiter schließen lässt. Für die spezifische Leitfähigkeit von $NaGe_3As_3$ wurden bei verschiedenen Temperaturen Werte von $\sigma_{spez} = 8.15 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} (50 °C) bis hin zu $\sigma_{spez} = 7.33 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} (200 °C) ermittelt. Ein direkter Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten von $Na_2Ge_7As_7$ und $NaGe_3As_3$ zeigt, dass die spezifische Leitfähigkeit von $Na_2Ge_7As_7$ bereits bei 50 °C ($\sigma_{spez} = 1.19 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1}) höher ist als die von $NaGe_3As_3$. Aus den ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten wurde mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsernergie von E_a = 0.63 eV ermittelt. Der zugehörige Arrhenius-Plot mit Ausgleichsgerade ist in Abbildung 57 gezeigt. Im Vergleich zur Aktivierungsenergie von $Na_2Ge_7As_7$ (E_a = 0.45 eV) ist die Aktivierungsenergie somit leicht

erhöht. Die ermittelten Werte sind jedoch kritisch zu betrachten, da es sich bei beiden Verbindungen um Halbleiter handelt und bei Halbleitern die spezifische Leitfähigkeit stark von der Defektkonzentration abhängt.

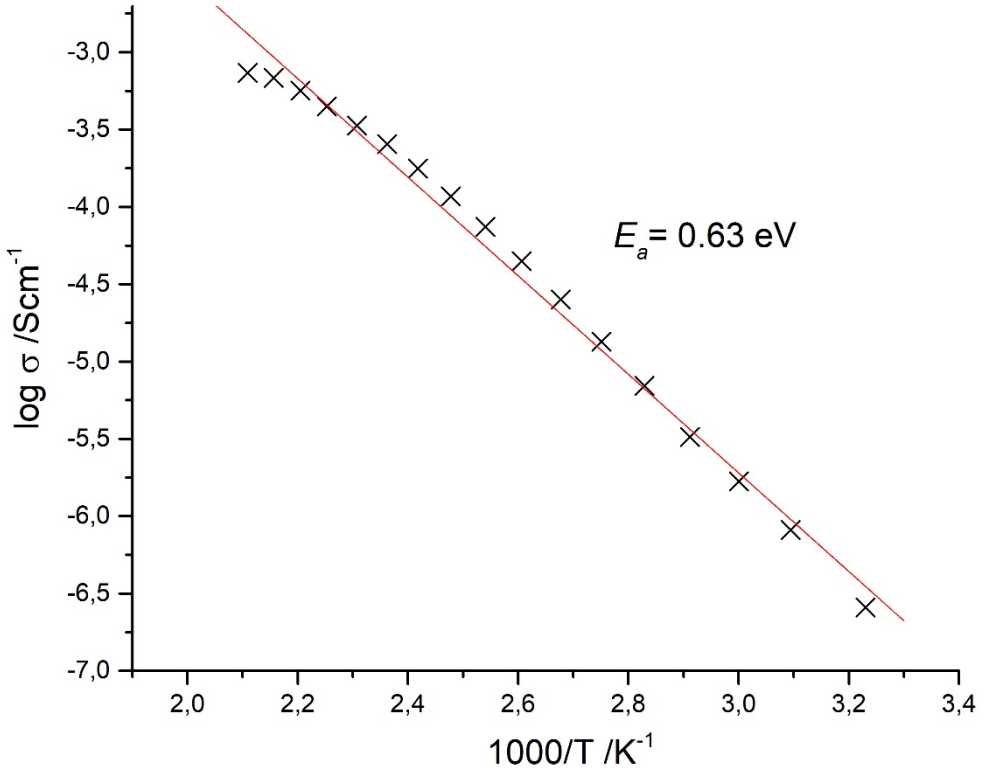


Abbildung 57. Arrheniusplot der spezifischen Leitfähigkeiten von $NaGe_3As_3$.

5.9 Einordnung in die Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit konnten drei neue schichtartige Natrium-Germanium-Arsenide dargestellt werden. Diese sind strukturell eng mit $NaGe_6As_6$ verwandt, unterscheiden sich jedoch anhand der Stapelung der GeAs-Schichten und durch den Natriumgehalt. In $NaGe_6As_6$ und $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) wird jede GeAs-Schicht räumlich durch Natriumatome getrennt, wohingegen in $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) nur jede zweite bzw. jede dritte Schicht getrennt ist. Abbildung 58 gibt einen Überblick über die schichtbildenden Natrium-Germanium-Arsenide und die verschiedenen Stapelvarianten der GeAs-Schichten.

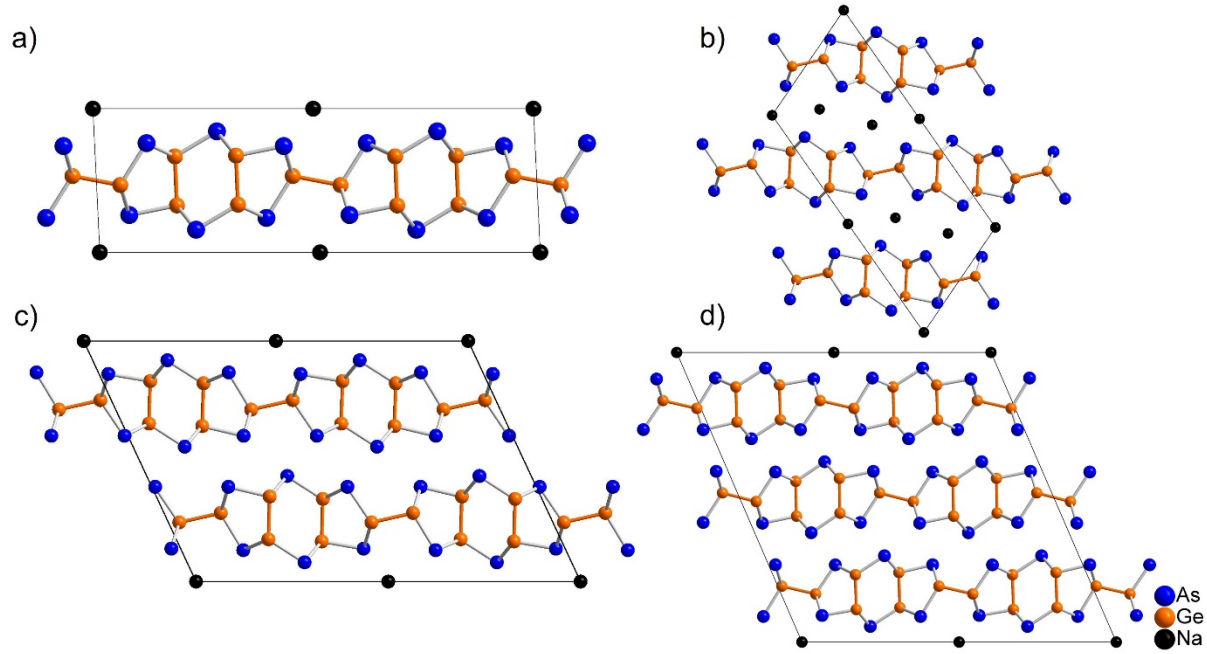


Abbildung 58. Elementarzellen der schichtbildenden Natriumgermaniumarsenide. a): $NaGe_6As_6$; b): $Na_3Ge_6As_6$; c): $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$); d): $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.056}Ge_9As_9$).

In $NaGe_6As_6$, $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) bilden die Arsenatome eine verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung aus. Die eine Hälfte der Oktaederlücken wird dabei durch Ge_2-Hanteln besetzt, die andere Hälfte partiell durch Natriumatome. In Gegensatz dazu liegt in $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) eine kubisch dichteste Packung der Arsenatome vor. Analog zu den zuvor genannten Verbindungen wird die eine Hälfte der Oktaederlücken durch Ge_2-Hanteln besetzt, die andere Hälfte durch Natriumatome, wodurch sich eine strukturelle Ähnlichkeit zu einer stark verzerrten NaCl-Struktur ableiten lässt.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist bis jetzt nur eine sehr geringe Anzahl an Verbindungen im System Na-Ge-As bekannt und charakterisiert. In jüngerer Zeit konnten vor allem lithium- und kaliumhaltige Schichtverbindungen dargestellt werden. Beispiele hierfür sind Verbindungen wie $K_2Ge_3As_3$ (s. Abbildung 59) oder $Li_{0.9}Ge_{2.9}As_{3.1}$, deren Strukturen sich aber deutlich von den hier dargestellten Natriumgermaniumarseniden unterscheiden.[91, 97] $Li_{0.9}Ge_{2.9}As_{3.1}$ ist strukturell eng mit der Verbindung KGe_3As_3 verwandt und bildet fünfgliedrige

Ringe aus, die über ein exoständiges Arsenatom miteinander verknüpft sind. $K_2Ge_3As_3$ bildet ebenfalls fünfgliedringe Ringe aus, die aber über eine Ge_2-Hantel zu Paaren aus Fünfringen verknüpft sind. Zusätzlich sind die fünfgliedrigen Ringe über ein exoständiges Arsenatom in Ausbreitungsrichtung der Schichtpakete miteinander verbunden. Dieses Verknüpfungsmuster ist bereits von Verbindungen wie KSi_3As_3[95] (s. Abbildung 59) bekannt und tritt auch in der analogen Natriumverbindung $NaSi_3As_3$ auf (s. Kap 6).

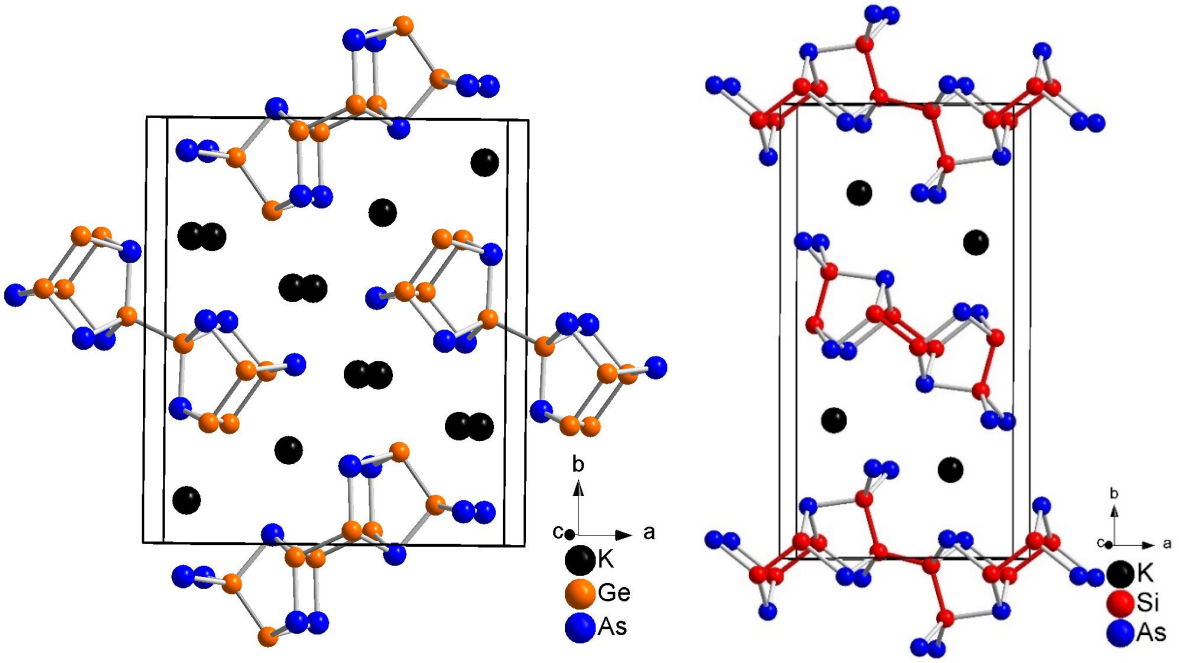


Abbildung 59. Elementarzellen der Verbindungen $K_2Ge_3As_3$[91] (links) und KSi_3As_3[95] (rechts).

Neben den schichtartigen Verbindungen im System Na-Ge-As konnten noch weitere Verbindungen in diesem System dargestellt werden. Die Verbindungen $NaGe_3As_3$ und $Na_2Ge_7As_7$ bilden Ringsysteme aus, die entlang einer kristallographischen Richtung zu Kanälen verknüpft sind. Dieses Strukturmerkmal konnte bei keiner der bisher bekannten Verbindungen in den Systemen M^I-Ge-As (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs) beobachtet werden. Wie impedanzspektroskopische Messungen zeigen, handelt es sich bei beiden Verbindungen um Halbleiter. Die Aktivierungsenergie von $Na_2Ge_7As_7$ liegt mit E_a = 0.45 eV unterhalb der von $NaGe_3As_3$, die E_a = 0.63 eV beträgt.

6. Schichtartige Natrium-Silicium-Arsenide

6.1 Literaturübersicht

Die binären Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung *TtPn* oder $TtPn_2$ (*Tt* = Si, Ge; *Pn* = P, As) sind lange literaturbekannt und gut untersucht. In neuerer Zeit rücken sie nun erneut in den Fokus der Forschung als 2D-Material, da sie aufgrund ihrer Schichtstruktur interessante physikalische Eigenschaften aufweisen.[99-101] Oft zeigen sich diese Eigenschaften jedoch nicht im Bulkmaterial, sondern nur, wenn einzelne Schichten der Verbindung vorliegen. Dazu müssen die schwachen Van-der-Waals-Kräfte überwunden werden, die die Schichten zusammenhalten. Dies lässt sich auch dazu nutzen Alkalimetallionen zwischen die Schichten von beispielsweise GeAs zu interkalieren, wie in Kapitel 5 gezeigt. Betrachtet man die ICSD-Datenbankeinträge zum System Na-Si-As so stellt man fest, dass bis zum heutigen Tag nur ein Eintrag zur Verbindung $Na_{10}Si_2As_6$ vorhanden ist, die im K_5SnSb_3-Typ kristallisiert.[102] Erweitert man die Suche auf die Systeme M^I-Si-As (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs) so stellt man fest, dass überwiegend Verbindungen mit den Summenformeln $M^I_5SiA_3$ und $M^I_2SiAs_2$ literaturbekannt sind. Tabelle 21 fasst die Verbindungen im System M^I-Si-As (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs) tabellarisch zusammen.

Tabelle 21. Auflistung der in der ICSD gelisteten Verbindungen im System *M^I-Si-As* (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs).

Li	Na	K	Rb	Cs
$Li_{1.67}Si_{0.33}As$[87]	$Na_{10}Si_2As_6$[103]	K_2SiAs_2[104]	Rb_2SiAs_2[105]	Cs_2SiAs_2[90]
		KSi_3As_3[95]	Rb_5SiAs_3[106]	Cs_5SiAs_5[92]

Die Struktur von $Na_{10}Si_2A_6$ ist aus Si_2As_6-Einheiten aufgebaut, die räumlich durch Natriumatome voneinander getrennt sind.[103] Die Struktur von K_2SiAs_2 hingegen besteht aus Strängen kantenverknüpfter Tetraeder (s. Abbildung 60).[104]

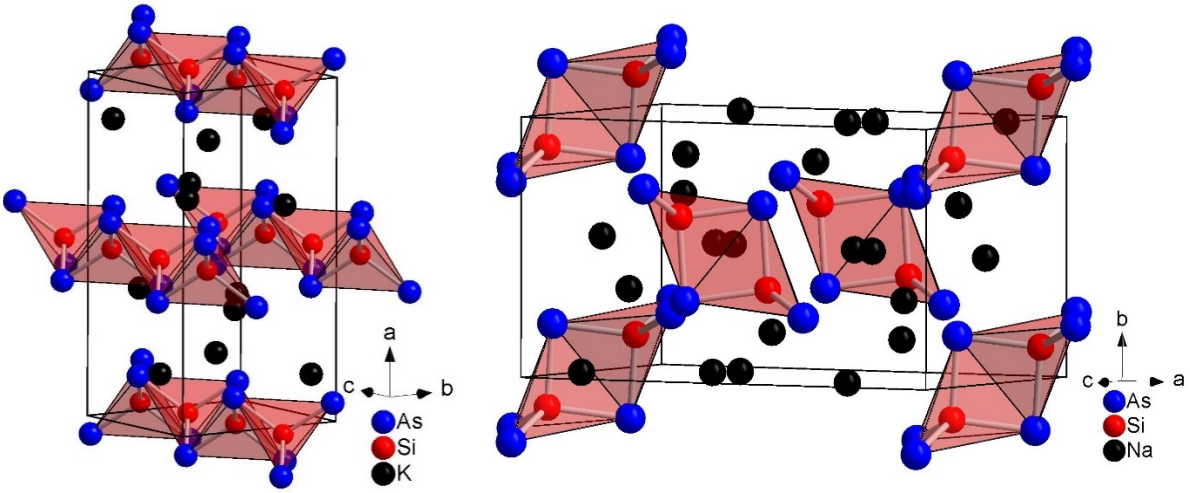


Abbildung 60. Elementarzellen von K_2SiAs_2 links und $Na_{10}Si_2As_6$ rechts. Die Tetraeder in K_2SiAs_2 sind über Kanten zu Strängen verknüpft. In $Na_{10}Si_2As_6$ liegen über eine Kante verknüpfte Si_2As_6-Einheiten vor.

Die Zusammensetzung von KSi_3As_3 verleitet dazu anzunehmen, dass es sich bei der Verbindung um eine Interkalationsverbindung handelt, bei der Kalium in binäres Siliciumarsenid eingelagert wird. Vergleicht man jedoch die Struktur der binären Phasen mit der Struktur von KSi_3As_3, so wird schnell ersichtlich, dass sich diese deutlich voneinander unterscheiden. Die Elementarzellen der beiden binären Siliciumarsenide SiAs und $SiAs_2$ sind im direkten Vergleich mit der Elementarzelle KSi_3As_3 in Abbildung 61 gezeigt.[107, 108]

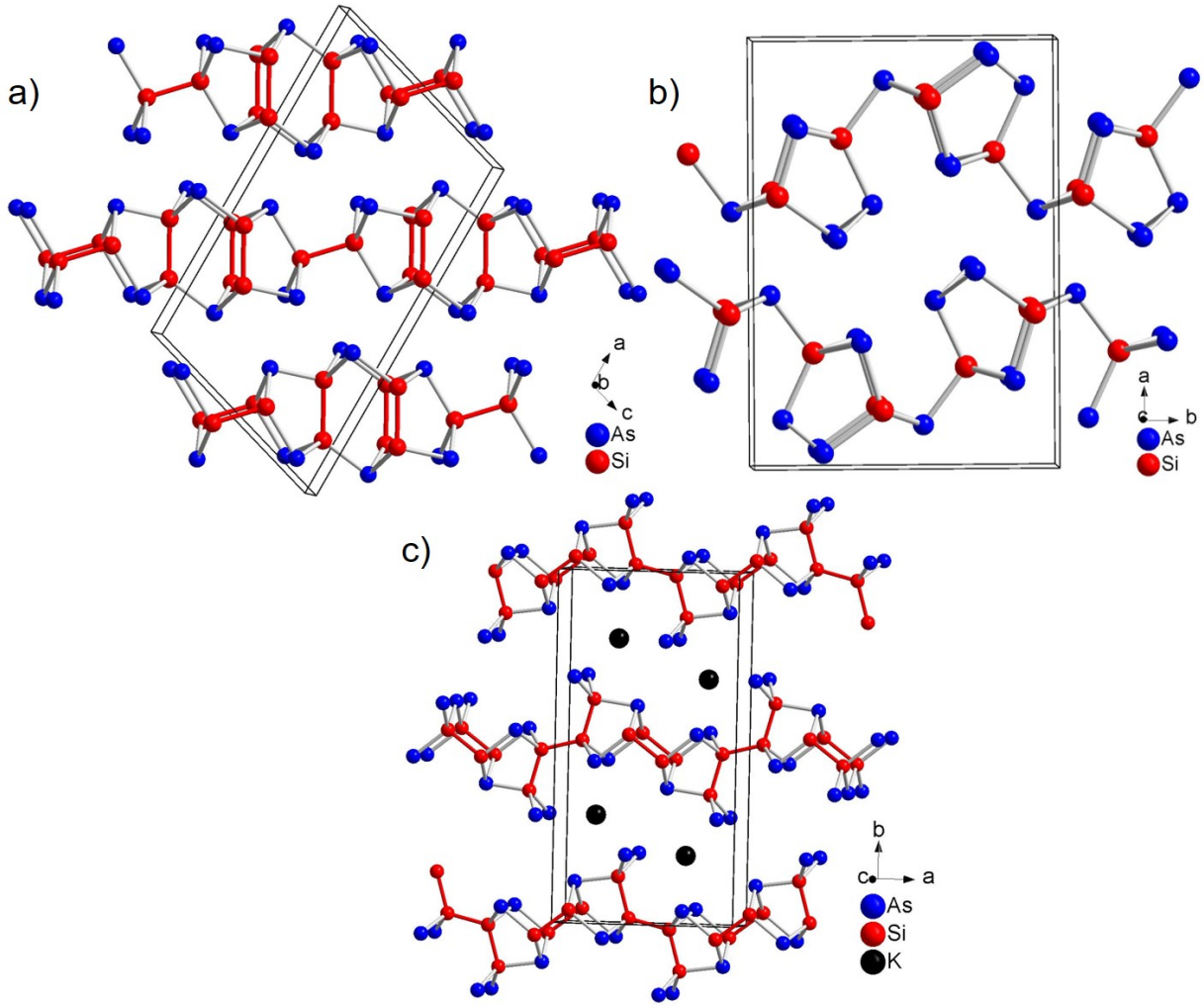


Abbildung 61. Elementarzellen von binärem SiAs (a)) und $SiAs_2$ (b)) im Vergleich mit der Elementarzelle von KSi_3As_3 (c)).

Wie aus Abbildung 61 ersichtlich wird, handelt es sich bei KSi_3As_3 um keine Interkalationsverbindung eines der binären Siliciumarsenide. Stattdessen beinhaltet KSi_3As_3 eine dritte Schichtart, die völlig neue Strukturelemente, wie eine Si-Vierfachkette beinhalten. Da es kaum literaturbekannte Verbindungen im Na-Si-As-System gibt und Natrium einen geringeren Ionenradius als Kalium aufweist, wurde die Synthese einer zu KSi_3As_3 analogen Natriumverbindung untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel aufgezeigt.

Die Verbindung $NaSi_3As_3$

6.1.1 Darstellung

Die Synthese der Verbindung $NaSi_3As_3$ wurde erstmals durch *Jacobson* im Jahre 1986 beschrieben. Demnach kann die Verbindung durch eine Ionenaustauschreaktion der analogen Kaliumverbindung KSi_3As_3 mit NaI bei 500 °C dargestellt werden.[95] Jedoch wurde bis zum heutigen Zeitpunkt nur KSi_3As_3 strukturell beschrieben, die Daten zur analogen Natriumverbindung fehlen bis dato. Die Verbindung konnte durch eine Festkörperreaktion von binärem SiAs mit elementarem Natrium bei 800 °C dargestellt werden. Dazu wurden die Edukte mit einem Natriumüberschuss (ca. 20 Massen-%) in einen Graphittiegel eingewogen und dieser in eine Quarzampulle überführt, die im Anschluss evakuiert und abgeschmolzen wurde. Die Umsetzung erfolgte daraufhin in einem Röhrenofen, der mit einer Heizrate von 3.0 °C/min auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt wurde. Diese Temperatur wurde über einen Zeitraum von drei Tagen gehalten. Bei längeren Reaktionszeiten ist eine deutliche Beschädigung der Ampullenwand zu erkennen. $NaSi_3As_3$ konnte in Form von roten Nadeln erhalten werden.

6.1.2 Pulverdiffraktometrie

Die Probe wurde mit Cu-Kα_1-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $NaSi_3As_3$ gehörenden Reflexe konnten mit einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55) indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von a = 17.922(1) Å, b = 9.980(1) Å und c = 3.634(1) Å bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen beträgt V = 650.1(1) Å^3. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 62 dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

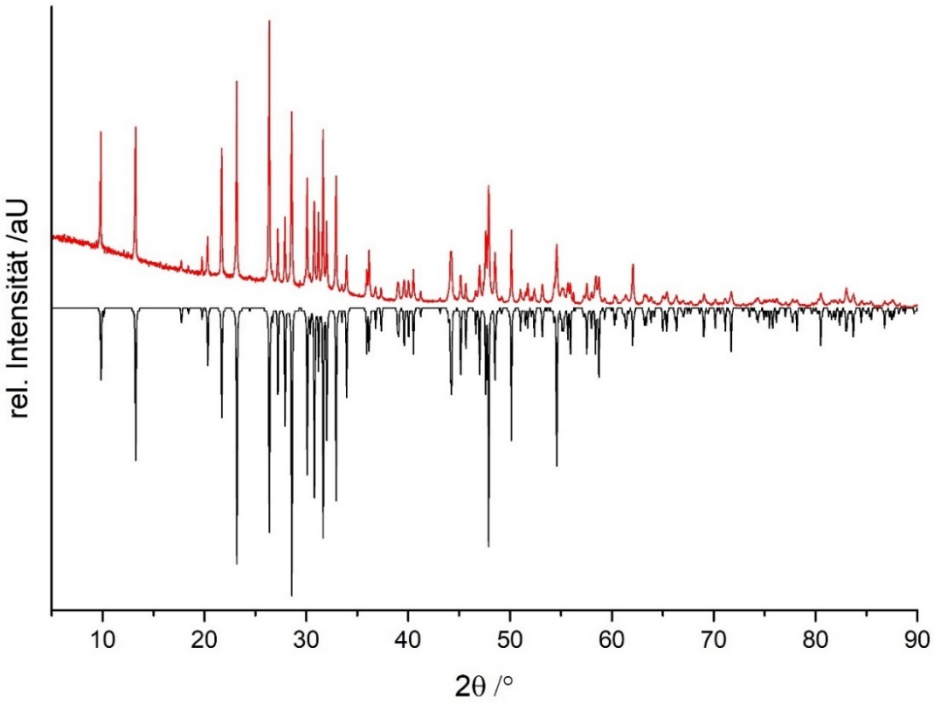


Abbildung 62. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $NaSi_3As_3$ (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $NaSi_3As_3$ (schwarz).

6.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneter, nadelförmiger Einkristall wurde in der Glovebox unter Argonschutzgasatmosphäre separiert und in ein mit Mineralöl gefülltes Schälchen überführt. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem SuperNova Einkristalldiffraktometer mit Eos-Detektor der Firma Rigaku mit Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei 123 K durchgeführt. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22. Kristallographische Daten zu $NaSi_3As_3$ bei 123 K.

Verbindung	$NaSi_3As_3$
Molmasse	332 g/mol
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pbam* (Nr. 55)
A	9.961(1) Å
b	17.828(1) Å
c	3.627(1) Å
V, Z	644.1(1) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient μ(MoKα)	15.96 mm^{-1}
ρ_{calc}	3.42 $g \cdot cm^{-3}$
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung Mo*Kα*	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	123 K
2θ-Bereich	$3.99 \leq 2\theta \leq 30.66$
hkl-Bereich	$-24 \leq h \leq 24$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-4 \leq l \leq 5$
Anzahl Reflexe, R_{int}	8117, 0.0574
unabhängige Reflexe	1066
Parameter, Restraints	43, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	1.41
R1, wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0318, 0.0633
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0505, 0.0701
Restelektronendichte	1.57, -1.32 e $Å^{-3}$

$NaSi_3As_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55) mit den Zellparametern a = 9.961(1) Å, b = 17.828(1) Å und c = 3.627(1) Å. Das Volumen beträgt V = 644.1(1) $Å^3$, die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist Z = 4. Die Struktur von $NaSi_3As_3$ ist aus einer vollbesetzten Natrium- und je drei Silicium- und Arsenlagen aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 23 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 50 tabelliert.

Tabelle 23. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $NaSi_3As_3$ bei 123 K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	4*g*	1.0	0.1720(3)	0.3004(2)	0	0.0221(9)
Si1	4*h*	1.0	0.3258(2)	0.1412(1)	0	0.0094(5)
Si2	4g	1.0	0.3874(2)	0.0155(1)	0	0.0081(5)
Si3	4*g*	1.0	0.0941(2)	0.0380(1)	1/2	0.0082(5)
As1	4*h*	1.0	0.3975(1)	0.2136(1)	1/2	0.0093(2)
As2	4*h*	1.0	0.2182(1)	0.4535(1)	1/2	0.0084(2)
As3	4*h*	1.0	0.0861(1)	0.1222(1)	0	0.0084(2)

In Abbildung 63 ist die Elementarzelle von $NaSi_3As_3$ dargestellt. Bei $NaSi_3As_3$ handelt es sich um eine Schichtstruktur, deren Schichten entlang der kristallographischen *b*-Richtung gestapelt sind. Hauptstrukturmerkmal von $NaSi_3As_3$ sind Fünfringe bestehend aus einer Si_2 Hantel (Si1, Si2), die an den Enden über zwei Arsenatome (As2, As3) mit einem dritten Siliciumatom (Si3) verbunden sind. Die Fünfringe selbst sind entlang der kristallographischen *c*-Richtung gestapelt. Das Siliciumatom Si3 ist zusätzlich Bestandteil einer weiteren Si_2-Hantel (Si3, Si3), die zwei der Fünfringe miteinander verbindet. Entlang *c* sind die Fünfringe über ein exoständiges Arsenatom (As1) miteinander verbunden.

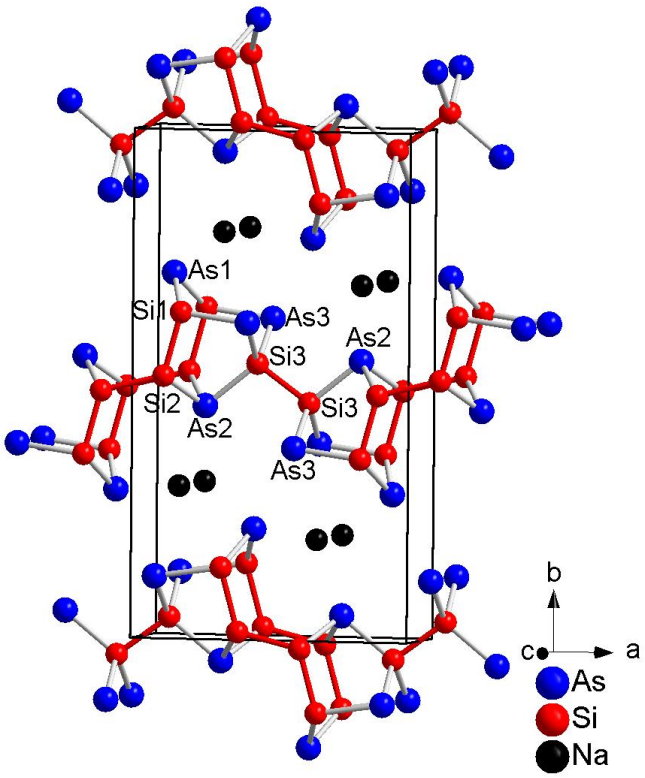


Abbildung 63. Elementarzelle von $NaSi_3As_3$.

Neben den oben genannten Fünfringen lassen sich auch Sechsringe in der Struktur erkennen, die in Sessel- bzw. Wannenkonfiguration vorliegen. Zusätzlich lassen sich Ringe bestehend aus acht bzw. zehn Atomen erkennen. Ein weiteres Strukturmerkmal von $NaSi_3As_3$ sind die viergliedrigen Si-Ketten (Si1-Si2-Si2-Si1), die zwei der Fünfringe entlang *a* miteinander verknüpfen. Dieses Strukturmerkmal kann in ähnlicher Weise in $Na_2Ge_7As_7$ als viergliedrige Ge-Kette beobachtet werden. Die Bindungslängen der Si-Si-Bindungen variieren im Bereich von *d*(Si3-Si3) = 2.311 Å und *d*(Si1-Si2) = 2.322 Å, die der Si-As-Bindungen liegen im Bereich von *d*(Si1-As1) = 2.338 Å und *d*(Si1-As3) = 2.411 Å. Vergleicht man die Bindungslängen von $NaSi_3As_3$ mit denen der entsprechenden Kaliumverbindung, so lässt sich feststellen, dass die Si-Si-Bindungen mit *d*(Si3-Si3) = 2.325 Å und *d*(Si1-Si2) = 2.330 Å etwas länger aber in ähnlicher Größenordnung sind. Bei den Si-As-Bindungen, die im Bereich von *d*(Si1-As1) = 2.338 Å bis *d*(Si1-As3) = 2.414 Å liegen, ist kaum ein Unterschied zu erkennen.[95]

Wie bereits bei den schichtartigen Natrium-Germanium-Arseniden beschrieben, kann man sich die Schichten von $NaSi_3As_3$ auch aus ethanähnlichen Molekülen aufgebaut vorstellen. In diesem Fall handelt es sich um Si_2As_6-, bzw. Si_3As_5-Einheiten, die in „staggered“-Konformation vorliegen. Die Si_2-Hanteln werden dabei zum einen oktaedrisch von sechs Arsenatomen bzw. im Falle der in der viergliedrigen Si-Kette gebundenen Hanteln, durch fünf Arsenatome und ein Siliciumatom koordiniert. Somit bilden sich drei verschiedene oktaedrische Koodinationspolyeder aus, die jeweils entlang *a* über Kanten zu Dreiereinheiten verknüpft sind (s. Abbildung 64). Im Falle der Si_3As_5-Einheit ist dabei das als Ligand betrachtete Siliciumatom Bestandteil einer benachbarten Si_3As_5-Einheit. Durch dieses Verknüpfungsmuster bildet sich eine Zickzack-Kette entlang *a* aus.

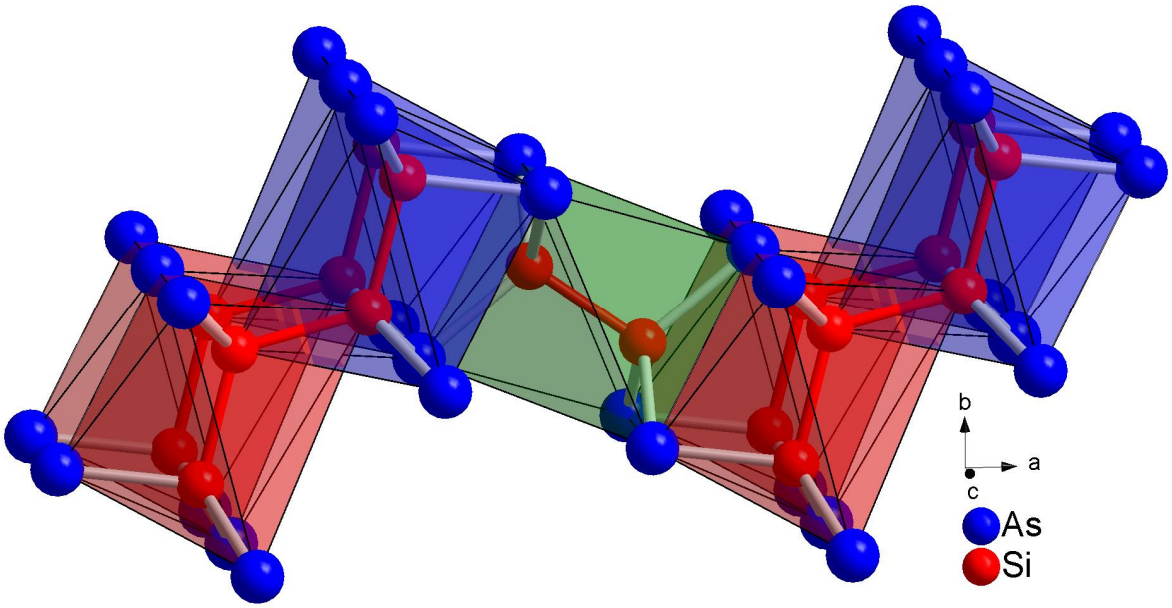


Abbildung 64. Oktaedrische Koordinationspolyeder, die über Kanten zu Dreieinheiten verknüpft sind. In rot und grün sind die zwei verschiedenen Si_2As_6-Einheiten, in blau die Si_3As_5-Einheiten gezeigt.

Die vollbesetzte Natriumlage in $NaSi_3As_3$ befindet sich zwischen den Schichten. Dabei wird Natrium wie bereits bei den schichtartigen Natrium-Germanium-Arseniden von sieben benachbarten Arsenatomen koordiniert und es bildet sich ein einfach überkapptes trigonales

Prisma aus. Dieses besteht aus vier As1-Atomen und zwei As2-Atomen, die Überkappung erfolgt durch ein As3-Atom. Abbildung 65 zeigt die Koordinationspolyeder um Na1 innerhalb der Elementarzelle.

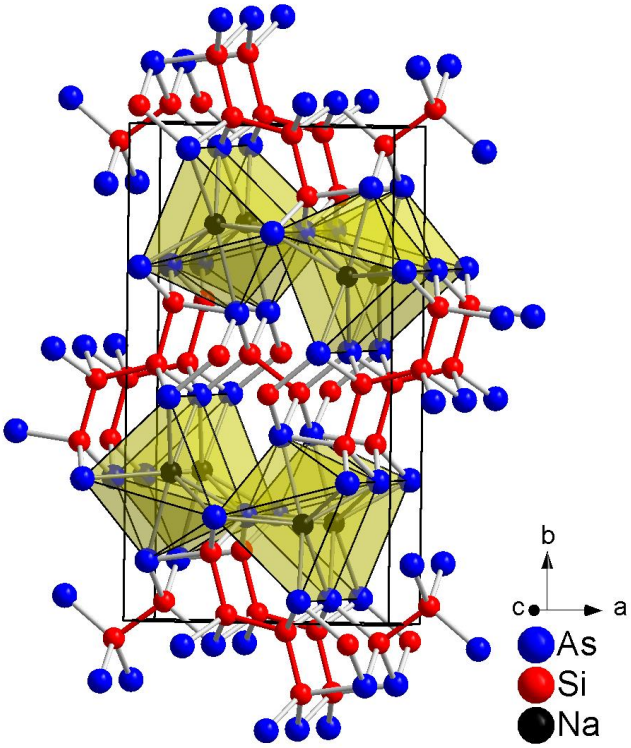


Abbildung 65. Einfach überkapptes Koordinationspolyeder um Na1 in der Elementarzelle von $NaSi_3As_3$.

Jacobsen et al. beschreiben die Koordination der Kaliumatome in KSi_3As_3 als trigonal prismatisch, da die Bindungslänge zum As3-Atom mit *d*(K1-As3) = 3.80 Å im Vergleich zu den übrigen K-As-Bindungen (*d*(K1-As) = 3.43-3.49 Å) deutlich verlängert wäre.[95] In Abbildung 66 sind beide Koordinationspolyeder mit den entsprechenden Bindungslängen gezeigt.

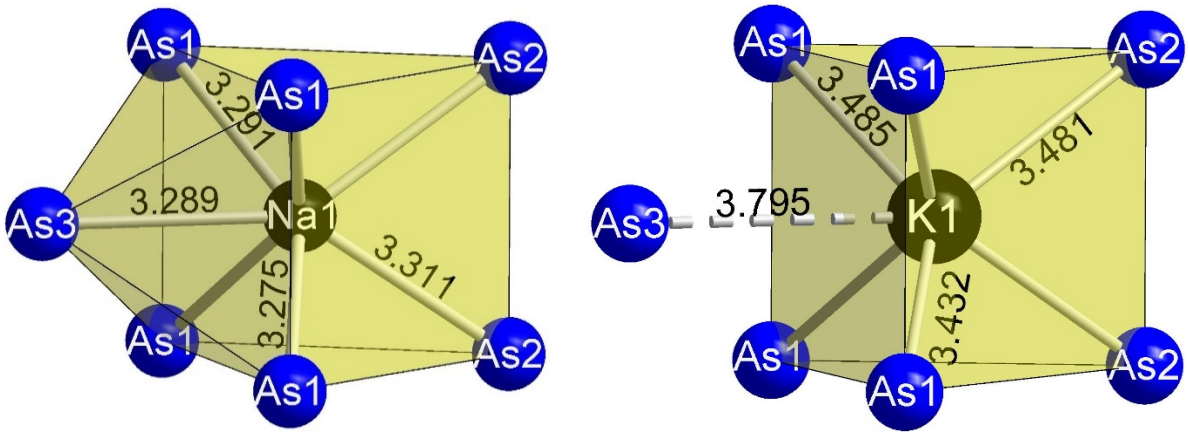


Abbildung 66. Überkapptes trigonales Prisma um die Natriumlage in $NaSi_3As_3$ bzw. trigonales Prisma um die Kaliumlage in KSi_3As_3. Zusätzlich sind die Atombezeichnungen und Bindungsabstände in Å angegeben.

Wie in Abbildung 66 gezeigt, trifft dies auf die Natriumlagen in $NaSi_3As_3$ nicht zu. Die Bindungslänge zum außerhalb des Prismas liegenden As3 ist mit *d*(Na1-As3) = 3.289 Å im Bereich der anderen Na-As-Bindungslängen (*d*(Na1-As1) = 3.275 Å, *d*(Na1-As2) = 3.311 Å) und ist zum Teil sogar etwas kürzer.

6.1.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an $NaSi_3As_3$ wurde eine Probe der Substanz in einer Glovebox fein gemörsert und in ein Presswerkzeug eingefüllt. Anschließend wurde das feine Pulver mit einem Druck von ca. sechs Tonnen zu einem Pressling gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug zehn Minuten. Der verwendete Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.82 auf. Die Messungen erfolgten mit einer Anregungsspannung von 100 mV im Frequenzbereich von 250 mHz bis 500 kHz. Der untersuchte Temperaturbereich lag im Bereich von 50 °C bis 300 °C. Es wurden zwei Zyklen bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlzyklus aufgezeichnet. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlvorgang verwendet. Als Ersatzschaltbild wurde ein Schaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten R-CPE-Gliedern verwendet. Abbildung 67 zeigt Nyquist-Plots bei ausgewählten Temperaturen.

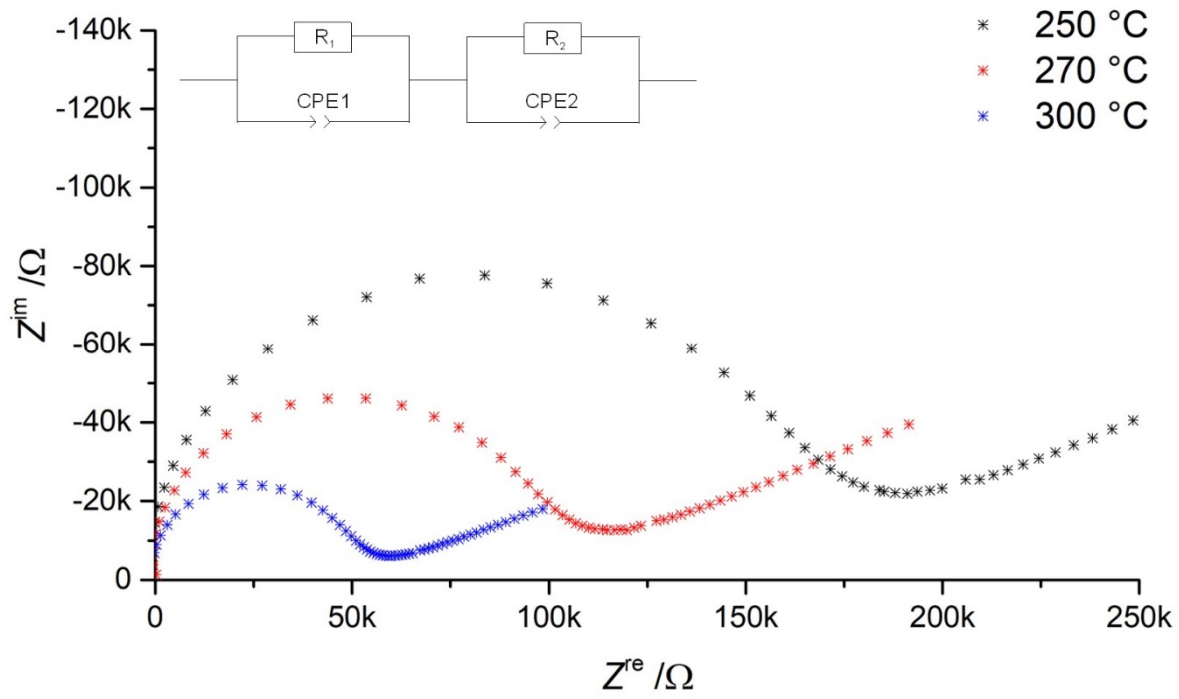


Abbildung 67. Nyquist-Plots ausgewählter Impedanzspektren von $NaSi_3As_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

Wie in Abbildung 67 zu erkennen ist, weisen die Spektren in der Nyquist-Darstellung mit dem Halbkreis bei hohen Frequenzen gefolgt von einem Anstieg der Kurve im 45°-Winkel den charakteristischen Verlauf eines Ionenleiters auf. Der Messpunkt bei einer Frequenz von 50 Hz wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, da dieser aufgrund der Netzfrequenz von 50 Hz einen Ausreißer in den Spektren erzeugt. Für die spezifische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen konnten Werte von $\sigma_{spez} = 2.18 \cdot 10^{-7}$ Scm^{-1} bei 50 °C und $\sigma_{spez} = 3.67 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} bei 300 °C erreicht werden. Aus den ermittelten

Leitfähigkeiten und den Messtemperaturen wurde mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsenergie von E_a = 0.60 eV berechnet. In Abbildung 68 ist die verwendete Arrhenius-Auftragung gezeigt.

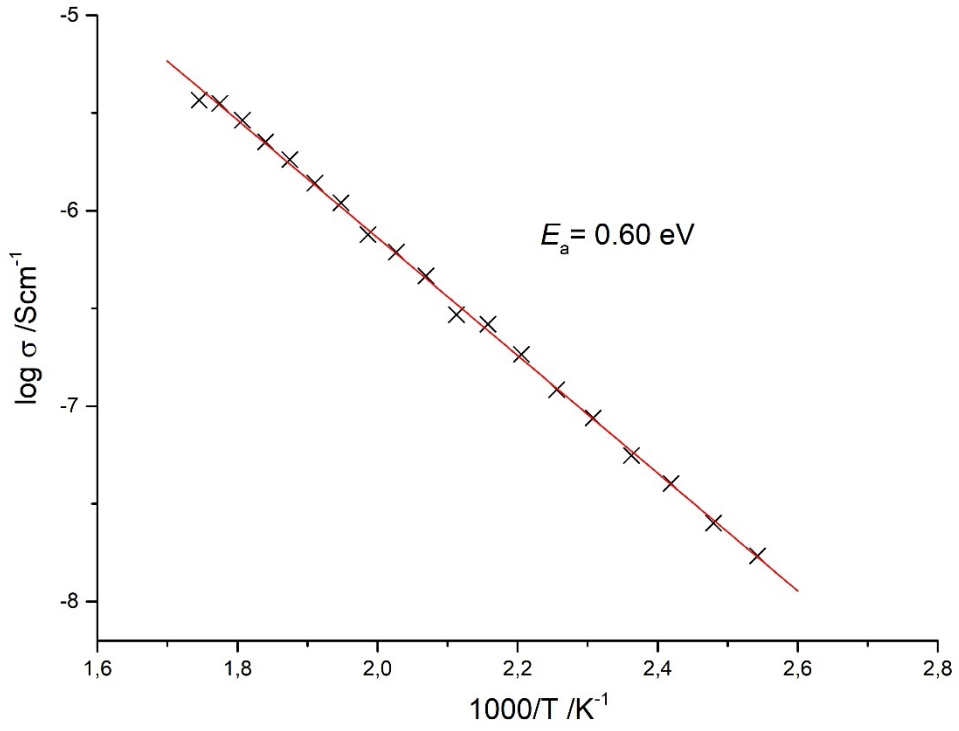


Abbildung 68. Arrhenius-Plot zu den Leitfähigkeiten von $NaSi_3As_3$.

6.2 Einordnung in die Literatur

Wie in Kapitel 6 beschrieben, ist es gelungen eine zu KSi_3As_3 analoge Natriumverbindung darzustellen. Dies gelang jedoch nicht, wie von *Jacobsen* beschrieben, durch eine gezielte Ionenaustauschreaktion mit der analogen Kaliumverbindung, sondern durch gezielte Synthese aus Natrium und der binären Vorstufe SiAs. $NaSi_3As_3$ und KSi_3As_3 sind die einzigen Vertreter im System M^I-Si-As (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs), die in diesem Strukturtyp kristallisieren. Trotz ihrer Summenformel handelt es sich bei beiden Verbindungen nicht um Interkalationsverbindungen in eine der binären Phasen SiAs oder $SiAs_2$. Dennoch lassen sich die Schichten in $NaSi_3As_3$ und KSi_3As_3 vom binären SiAs ableiten. Abbildung 69 zeigt schematisch, wie die Schichten getrennt werden müssen, um die Schichtstruktur von $NaSi_3As_3$ und KSi_3As_3 zu erhalten. Zum Vergleich ist ein Strukturausschnitt aus $NaSi_3As_3$ gezeigt, der die durch Natrium getrennten Schichten zeigt.

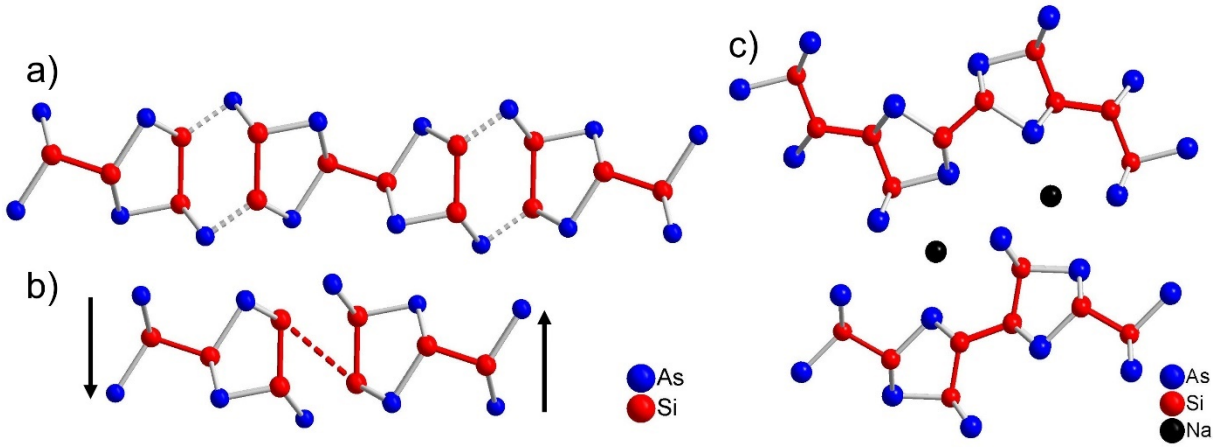


Abbildung 69. a): Schematische Zerlegung der Schichten in SiAs. Die zu spaltenden Bindungen sind gestrichelt gezeigt; b): Neuverknüpfung der Schichten. Die zu bildende Si-Si-Bindung ist gestrichelt angedeutet. Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Fragmente an. c): Ausschnitt aus der Struktur von $NaSi_3As_3$, der die zu Schichten verknüpften Fragmente zeigt.

Wie in Abbildung 69 gezeigt lassen sich die Schichten von $NaSi_3As_3$ aus den Schichten von SiAs dadurch erhalten, dass die sechsgliedrigen Ringe in zwei gleiche Teile gespalten werden (a)) und diese leicht versetzt über eine Si-Si-Bindung neu verknüpft werden (b)). Gleiches trifft auch auf KSi_3As_3 zu. Sowohl $NaSi_3As_3$ als auch KSi_3As_3 kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam*. Die Schichten der beiden Verbindungen sind isotyp. Betrachtet man das Verhältnis der kristallographischen Achsen zueinander, lässt sich deutlich ein Einfluss der Substitution von Natrium durch Kalium erkennen. Während in $NaSi_3As_3$ das Achsenverhältnis bezogen auf die kurze *c*-Achse $a : b : c = 2.75 : 4.92 : 1$ ist, ist das Achsenverhältnis in KSi_3As_3 $a : b : c = 2.73 : 5.22 : 1$. Der größere Ionenradius von Kalium (1.52 Å) im Vergleich zum Natrium (1.02 Å) macht sich deutlich im Verhältnis der *b*-Achse zu den anderen Achsen bemerkbar, da in dieser Richtung die Schichten gestapelt sind.[109] Dies äußert sich auch im Koordinationsverhalten der Natrium- und Kaliumatomen. Wie bereits in Kapitel 6.1.3 gezeigt wird das Kalium in KSi_3As_3 trigonal prismatisch koordiniert, wohingegen das Prisma um Natrium in $NaSi_3As_3$ zusätzlich überkappt ist. Die Si-Si-Bindungslängen der beiden Verbindungen unterscheiden sich kaum voneinander. Gleiches gilt für die Si-As-Bindungslängen. Vergleicht man die Si-As-Bindungslängen von $NaSi_3As_3$ und KSi_3As_3 mit denen von $Na_{10}Si_2As_6$ und K_2SiAs_2, so lässt sich feststellen, dass sie etwas kürzer sind. Tabelle 24 gibt eine Übersicht über die Si-As-Bindungslängen der vier oben genannten Verbindungen.

Tabelle 24. Bindungslängen der Si-As-Bindungen in $NaSi_3As_3$, KSi_3As_3, $Na_{10}Si_2As_6$ und K_2SiAs_2.

Verbindung	**$d_{min/max}$ (Si-As) / Å**
$NaSi_3As_3$	2.338 - 2.411
KSi_3As_3[95]	2.338 - 2.414
$Na_{10}Si_2As_6$[103]	2.376 - 2.44
K_2SiAs_2[104]	2.368

7. Natrium-Tetrel-Arsenide mit isolierten *Tt*As$_4$-Tetraedern (*Tt* = Ge, Sn)

7.1 Literaturübersicht

Viele Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $M^I{}_3PnQ_4$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs; *Pn* = P, As, Sb; *Q* = O, S, Se) besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal isolierte PnQ_4^{3-}-Tetraeder. Die Neutralität der Verbindungen wird durch Alkalimetallkationen gewährleistet. Prominente Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Alkalioxophosphate und Alkalioxoarsenate. Neben den Oxophosphaten und Oxoarsenaten sind unter anderem auch Thiophosphate und Thioarsenate literaturbekannt. Einige dieser Vertreter weisen ionenleitende Eigenschaften auf, was sie interessant für die Anwendung als Feststoffelektrolyte macht.[110-112] Tabelle 25 gibt einen Überblick über literaturbekannte Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M^I{}_3PnQ_4$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs; *Pn* = P, As, Sb; *Q* = O, S, Se), die isolierte PnQ_4^{3-}-Tetraeder in ihrer Struktur aufweisen.

Tabelle 25. Auflistung einiger literaturbekannter (ICSD) Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $M^I{}_3PnQ_4$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs; *Pn* = P, As, Sb; *Q* = O, S, Se), deren Struktur aus isolierten PnQ_4^{3-}-Tetraedern besteht.

	P	**As**	**Sb**
O	Li_3PO_4[113] Na_3PO_4[114] K_3PO_4[115] Rb_3PO_4[116] Cs_3PO_4[116]	Li_3AsO_4[117] Na_3AsO_4[118] K_3AsO_4[119] Rb_3AsO_4[119] Cs_3AsO_4[119]	Cs_3SbO_4[120]
S	Li_3PS_4[121] Na_3PS_4[122] K_3PS_4[123] Rb_3PS_4[124]	Li_3AsS_4[74] Na_3AsS_4[125] K_3AsS_4[126]	Li_3SbS_4 Na_3SbS_4[127] K_3SbS_4[127] Rb_3SbS_4[128] Cs_3SbS_4[129]
Se	Na_3PSe_4[130] K_3PSe_4[131] Cs_3PSe_4[132]	K_3AsSe_4[133] Rb_3AsSe_4[134] Cs_3AsSe_4[134]	Na_3SbSe_4[135] K_3SbSe_4[135] Rb_3SbSe_4[136] Cs_3SbSe_4[136]

Wie bereits erwähnt, wird die negative Ladung der PnQ_4^{3-}-Tetraeder durch drei Alkalimetallkationen kompensiert, die in manchen Fällen auch Ionenmobilität aufweisen. Die Ionenleitfähigkeit hängt unter anderem von der Anzahl der Ladungsträger ab. Um die Anzahl

an mobilen Ladungsträger zu erhöhen und dabei das Strukturmotiv der isolierten Tetraedereinheiten beizubehalten, ist eine Erhöhung der negativen Ladung der Tetraedereinheiten erforderlich. Dies lässt sich beispielsweise durch Reduktion der positiven Ladung des Kations im Zentrum des Tetraeders von +V auf +IV bei gleichzeitiger Erhöhung der negativen Ladung der koordinierenden Atome von -II auf -III realisieren. Auf diese Weise werden M*Pn*$_4^{8-}$-Tetraeder gebildet. Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M^I_8MPn_4$ (M^I = Li, Na, K; *M* = Si, Ge, Sn, Ti; *Pn* = P, As, Sb) sind schon seit langem literaturbekannt und charakterisiert. Vertreter wie beispielsweise Na_8SnSb_4 konnten bereits 1988 von *Eisenmann* synthetisiert und charakterisiert werden.[137] Die Untersuchungen beschränkten sich jedoch oft nur auf die Strukturaufklärung. Neben Verbindungen, bei denen das Zentralatom der Tetraeder aus einem Hauptgruppenelement besteht, konnten auch Verbindungen mit Übergangsmetallen, wie beispielsweise Titan, synthetisiert werden. So konnten *Stuhrmann et. al.* 1993 die Verbindung Na_8TiAs_4 darstellen und strukturell aufklären.[138] Zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen wurde auch die Synthese der entsprechenden Kaliumverbindungen untersucht. 1988 konnte so die zu Na_8SnSb_4 korrespondierende Kaliumverbindung K_8SnSb_4 dargestellt und strukturell charakterisiert werden.[139] In neuerer Zeit traten vor allem Verbindungen dieses Typs mit Lithium als Gegenion in den Fokus der Forschung. Diese Verbindungen zählen zu den potenziellen Kandidaten für Elektrolytmaterialien in der Batterieforschung. 2016 wurde zum ersten Mal über die Synthese und Charakterisierung des Lithiumphosphidosilicats Li_8SiP_4 berichtet.[55] Neben den alkalimetallhaltigen Verbindungen, die isolierte *MPn*$_4$-Tetraeder aufweisen (*M* = Metall, *Pn* = Pnictogen), konnten unter anderem auch Verbindungen mit Erdalkalikationen als Gegenionen zu den *MPn*$_4^{8-}$-Ionen synthetisiert werden. Prominente Vertreter dieser Verbindungsklasse sind zum Beispiel Verbindungen wie Ba_4SiAs_4 oder Ba_4GeAs_4, die isolierte $SiAs_4$- bzw. $GeAs_4$-Tetraeder aufweisen.[140] In Tabelle 26 sind die literaturbekannten Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzungen $M^I_8MPn_4$ (M^I = Li, Na, K; *M* = Si, Ge, Sn, Ti; *Pn* = P, As, Sb) und $M^{II}_4MPn_4$ (M^{II} = Ca, Ba, Sr, Ba; *M* = Si, Ge, Sn, Ti; *Pn* = P, As, Sb) zusammengefasst.

Tabelle 26. Literaturübersicht (ICSD und ICDD) bekannter Verbindungen mit den allgemeinen Zusammensetzungen $M^I_8MPn_4$ (M^I = Li, Na, K; *M* = Si, Ge, Sn, Ti; *Pn* = P, As, Sb) und $M^{II}_4MPn_4$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba; *M* = Si, Ge, Sn, Ti; *Pn* = P, As, Sb).

	Li	**Na**	**K**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
P	Li_8SiP_4[55] Li_8GeP_4[141]			Ca_4SiP_4[142]	Sr_4SiP_4[142] Sr_4GeP_4[142] Sr_4TiP_4[143]	Ba_4SiP_4[142] Ba_4GeP_4[142] Ba_4TiP_4[143]
As	Li_8SiAs_4[57] Li_8GeAs_4[57] Li_8SnAs_4	Na_8TiAs_4[138]			Sr_4GeAs_4[140] Sr_4SiAs_4[140] Sr_4TiAs_4[143]	Ba_4GeAs_4[140] Ba_4SiAs_4[140] Ba_4TiAs_4[143]
Sb		Na_8SnSb_4[137]	K_8SnSb_4[139]			

Wie aus Tabelle 26 ersichtlich wird, sind im Vergleich zu den Verbindungen mit Erdalkalimetallen bisher nur wenige Vertreter mit Natriumkationen als Gegenion bekannt. Im Folgenden soll nun die Synthese und Charakterisierung zweier neuer Vertreter dieses Verbindungstyps mit isolierten MAs_4-Tetraedern (*M* = Ge, Sn) vorgestellt werden.

7.2 Die Verbindung Na_8GeAs_4

7.2.1 Darstellung

Die Verbindung Na_8GeAs_4 konnte erstmals durch eine Festkörperreaktion der Elemente in einem Graphittiegel bei 500 °C dargestellt werden. Jedoch wies das Produkt noch sehr hohe Anteile von der Verbindung Na_5GeAs_3 auf. Um eine phasenreine Probe der Verbindung darzustellen, wurde die Reaktion mit einer Reaktionsmischung aus den Elementen, die zuvor in der Kugelmühle homogenisiert wurde, wiederholt. Zusätzlich wurde ein Natriumüberschuss von 20 Massen-% benötigt, um eine phasenreine Probe zu erhalten. Die Elemente wurden dazu in einen Kugelmühlbecher aus ZrO_2 eingewogen, der daraufhin luftdicht verschlossen und in der Kugelmühle installiert wurde. Die Kugelmühle wurde anfangs mit vier Zyklen mit 300 rpm (**r**evolutions **p**er **m**inute) betrieben, um die große Menge an Alkalimetall im ersten Schritt grob zu zerkleinern. Im Anschluss wurde das Produkt mit einer Geschwindigkeit von 650 rpm für 20 Zyklen gemahlen, um eine homogene Mischung mit geringer Korngröße zu erzeugen. Ein Zyklus bestand dabei aus einer Mahlphase von fünf Minuten gefolgt von einer dreiminütigen Pause, in der sich die Mühle mit 100 rpm drehte, um eine zu hohe Wärmeentwicklung zu vermeiden. Im Anschluss wurden ca. 250 mg dieser Mischung in einen Graphittiegel überführt, dieser in eine Quarzampulle geschoben, die daraufhin evakuiert und abgeschmolzen wurde. Die Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen, der mit einer Heizrate von 3 °C/min auf 500 °C geheizt wurde. Die Reaktionsdauer betrug fünf Tage. Auf diese Weise konnte eine Probe von Na_8GeAs_4 in hoher Reinheit dargestellt werden.

7.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarzviolette Verbindung wurde in einer Glovebox in ein Markröhrchen (*Ø* = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung Na_8GeAs_4 gehörenden Reflexe konnten mit einer kubischen Zelle in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ indiziert und verfeinert werden. Für den Gitterparameter *a* wurde ein Wert von *a* = 13.785(1) Å bestimmt und verfeinert. Das Volumen beträgt *V* = 2619.63(3) $Å^3$. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 70 dem aus Rietvelddaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

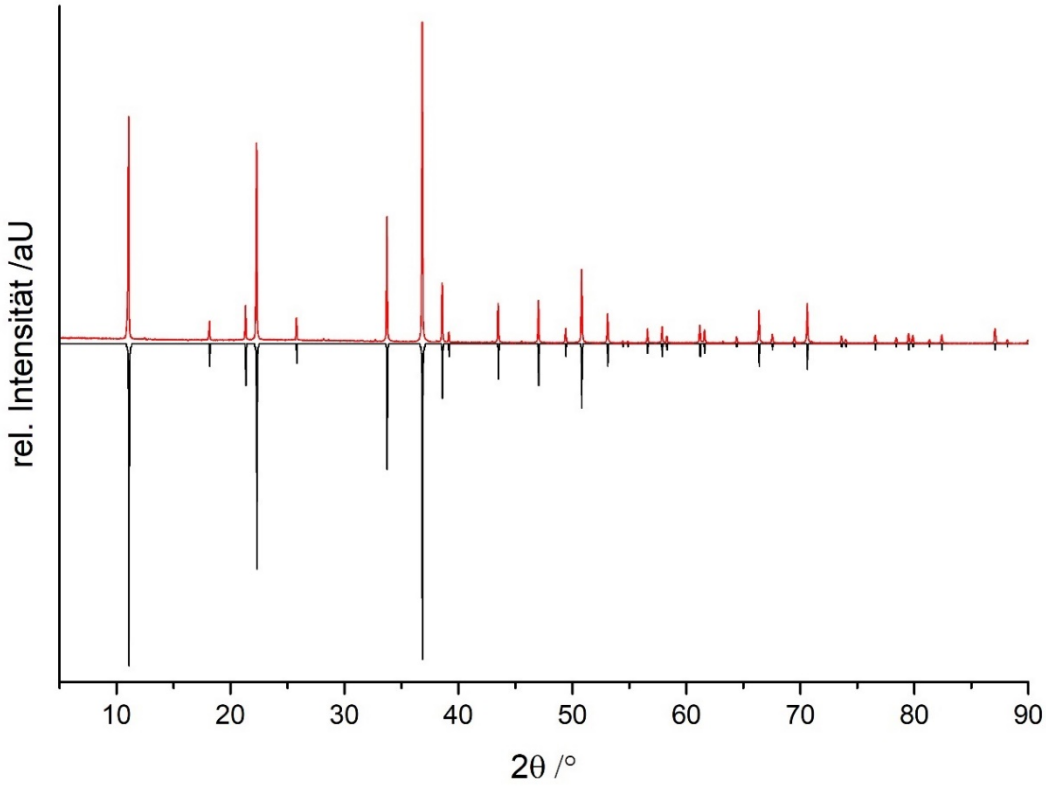


Abbildung 70. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Na_8GeAs_4 (rot) mit dem aus Rietvelddaten berechneten Pulverdiffraktogramm von Na_8GeAs_4 (schwarz).

7.3 Die Verbindung Na_8SnAs_4

7.3.1 Darstellung

Die Verbindung Na_8SnAs_4 konnte durch eine Festkörperreaktion der Elemente in einem Graphittiegel bei 500 °C dargestellt werden. Um eine phasenreine Probe darzustellen, wurde die Reaktion mit einer Reaktionsmischung aus der Kugelmühle und einem Natriumüberschuss von 20 Massen-% durchgeführt. Dazu wurden die Elemente in einen Mahlbecher aus ZrO_2 eingewogen, der daraufhin luftdicht verschlossen und in der Kugelmühle installiert wurde. Die Kugelmühle wurde anfangs mit vier Zyklen mit 300 rpm (**r**evolutions **p**er **m**inute) betrieben, um die große Menge an Alkalimetall im ersten Schritt grob zu zerkleinern. Anschließend wurde mit einer Geschwindigkeit von 650 rpm 20 Zyklen lang gemahlen, um eine homogene Mischung mit geringer Korngröße zu erzeugen. Ein Zyklus bestand aus einer Mahlphase von fünf Minuten gefolgt von einer dreiminütigen Pause mit 100 rpm, um eine zu hohe Wärmeentwicklung zu vermeiden. Im Anschluss wurden ca. 250 mg dieser Mischung in einen Graphittiegel überführt, dieser in eine Quarzampulle geschoben, die daraufhin evakuiert und abgeschmolzen wurde. Die Umsetzung erfolgte in einem Röhrenofen, der mit einer Heizrate von 3 °C/min auf 500 °C geheizt wurde. Die Reaktionsdauer betrug drei Tage. Auf diese Weise konnte eine phasenreine Probe von Na_8SnAs_4 dargestellt werden.

7.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die schwarze Verbindung wurde in einer Glovebox in ein Markröhrchen (Ø = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-Kα_1-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung Na_8SnAs_4 gehörenden Reflexe konnten mit einer kubischen Zelle in der Raumgruppe *Fd*$\bar{3}$*m* (Nr. 227) indiziert und verfeinert werden. Für den Gitterparameter *a* wurde ein Wert von *a* = 13.981(1) Å bestimmt und verfeinert, das Volumen beträgt *V* = 2733.1(1) Å^3. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 71 dem aus Rietvelddaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

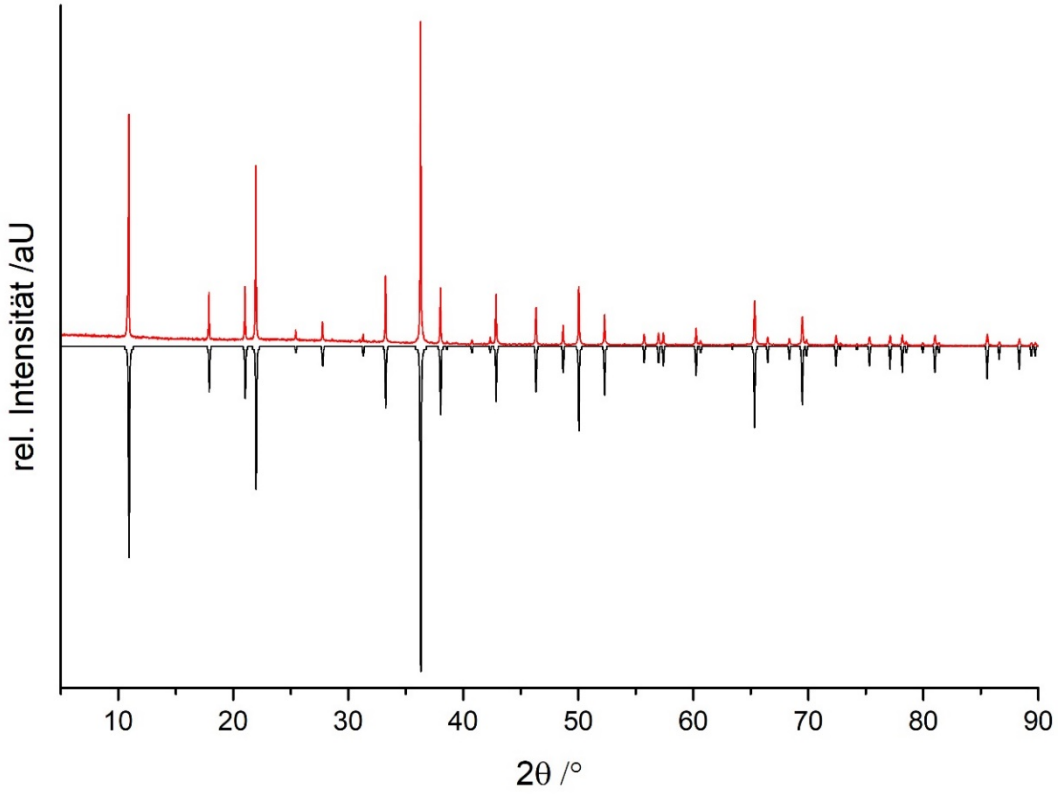


Abbildung 71. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von Na_8SnAs_4 (rot) im Vergleich mit dem aus Rietvelddaten berechneten Pulverdiffraktogramm von Na_8SnAs_4 (schwarz).

7.3.3 Rietveld-Analyse von Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4

Die Strukturen von Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 konnten mittels Rietveld-Analyse aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden. Die Strukturverfeinerung erfolgte anhand des Modells der Verbindung Na_8TiAs_4.[138] Die untersuchten Proben wurde in einer Glovebox zu feinen Pulvern gemörsert, die daraufhin in Markröhrchen (Ø = 0.3 mm) überführt und luftdicht abgeschmolzen wurden. Die pulverröntgenographischen Messungen wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer bei Raumtemperatur (293 K) in einem Winkelbereich von 2.0° ≤ 2θ ≤ 90.185° und einer Schrittweite von 0.015° durchgeführt. Für die Profilanpassung wurde der in *Jana2006* implementierte *le Bail*-Algorithmus verwendet. Der Background wurde mittels eines Legendre-Polynoms 30. (Na_8GeAs_4) bzw. 15. Grades (Na_8SnAs_4) angepasst. Im Anschluss erfolgte die Verfeinerung des Zellparameters *a*, die Anpassung der Nullpunktsverschiebung, sowie die Anpassung des Reflexprofils mittels Pseudo-Voigt Funktion mit zwölffachen FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum). Für den Fit

wurden der verfeinerte Gitterparameter *a*, die Nullpunktsverschiebung, die Profilparameter (*GW*, *GU*, *GV*, *LX* und *LY*), sowie die Profilasymmetrie der Reflexe (*H*/*L* und *S*/*L* mit *H*/*L* = *S*/*L*) berücksichtigt und einbezogen. Abbildung 72 zeigt den Differenzplot des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Na_8GeAs_4, Abbildung 73 den des Pulverdiffraktogramms von Na_8SnAs_4.

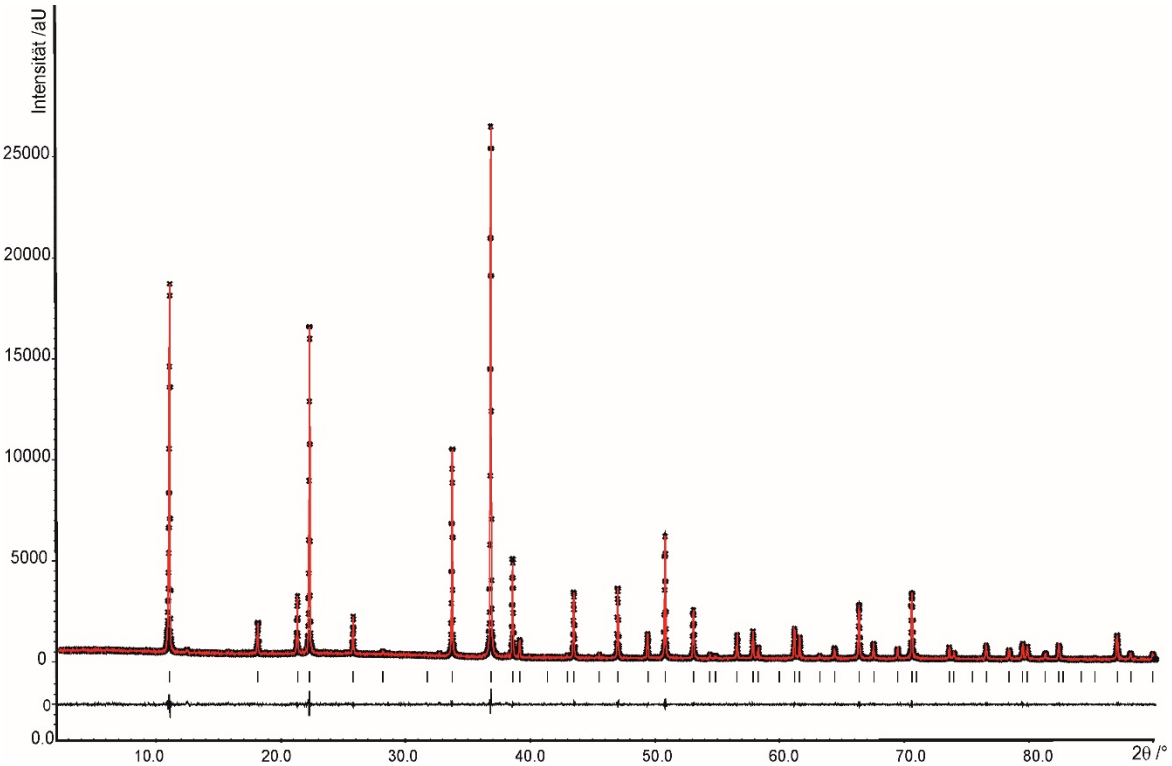


Abbildung 72. Differenzplot der Rietveld-Analyse von Na_8GeAs_4.

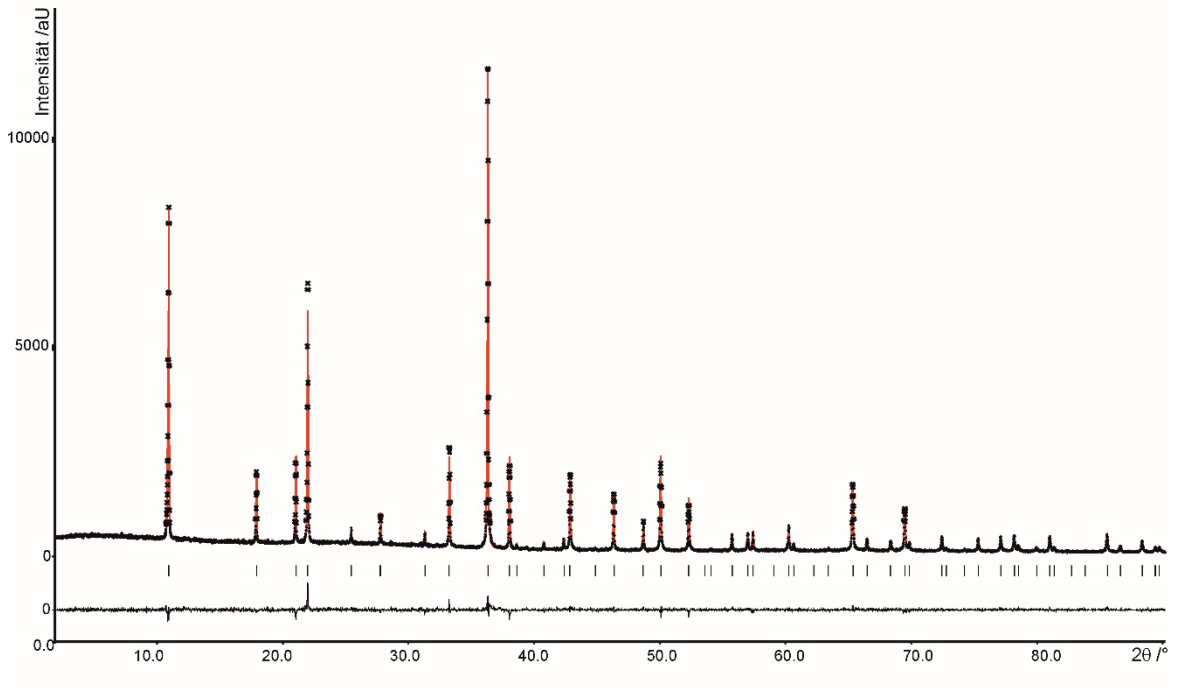


Abbildung 73. Differenzplot der Rietveld-Analyse von Na_8SnAs_4.

Die Strukturverfeinerung basiert auf 5880 Messpunkten. Es wurde die Profilskalierung, alle Atomlagen und die zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Somit ergaben sich für die Profilanpassung von Na_8GeAs_4 Gütefaktoren von *Rp* = 4.02 % und *wRp* = 5.20 % (erwartet 4.89 %). Die Werte für Gütefaktoren der Strukturverfeinerung sind R_{obs} = 1.53 % (R_{all} = 1.63 %) und wR_{obs} = 1.63 % (wR_{all} = 1.83 %). Für die Profilanpassung von Na_8SnAs_4 wurden Gütefaktoren von *Rp* = 4.82 % und *wRp* = 6.20 % (erwartet 5.80 %) ermittelt. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung sind R_{obs} = 3.35 % (R_{all} = 3.71 %) und wR_{obs} = 3.76 % (wR_{all} = 3.72 %). Die kristallographischen Daten zu Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 bei 293 K sind in Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27. Kristallographische Daten zu Na_8GeAs_4 bei 293 K.

Verbindung	Na_8GeAs_4	Na_8SnAs_4
Molare Masse	556.2 g mol^{-1}	602.3 g mol^{-1}
Farbe	schwarz-violett	schwarz
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)
Zellparameter	*a* = 13.785(1) Å	*a* = 13.981(1) Å
Zellvolumen	*V* = 2619.39(1) $Å^3$	*V* = 2732.66(1) $Å^3$
Formeleinheiten/EZ	*Z* = 8	*Z* = 8
Absorptionskoeffizient	$\mu(CuK\alpha_1)$ = 16.77 mm^{-1}	$\mu(CuK\alpha_1)$ = 28.26 mm^{-1}
Dichte	ρ_{calc} = 2.82 g cm^{-3}	ρ_{calc} = 2.92 g cm^{-3}
Diffraktometer	STOE STADI P	STOE STADI P
Strahlung	$CuK\alpha_1$, λ = 1.54059 Å	$CuK\alpha_1$, λ = 1.54059 Å
Temperatur	293 K	293 K
2θ-Messbereich	2.000° ≤ 2θ ≤ 90.185°	2.000° ≤ 2θ ≤ 90.185°
2θ-Schrittweite	0.015°	0.015°
Anzahl der Messpunkte	5880	5880
Parameter, Constraints	37, 0	22, 0
Programm	*Jana2006*	*Jana2006*
Profilfunktion	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	Legendre-Polynom 30. Grades	Legendre-Polynom 15. Grades
GooF	1.06	1.07
Rp, *wRp*, *wRp* (erwartet)	0.0402, 0.0520, 0.0489	0.0482, 0.062, 0.0580
R, *wR* (gemessene Reflexe)	0.0153, 0.0182	0.0355, 0.0371
R, *wR* (alle Reflexe)	0.0163, 0.0183	0.0376, 0.0372
Restelektronendichte	-0.24, 0.22 $eÅ^{-3}$	-1.15, 0.70 $eÅ^{-3}$

7.3.4 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) mit dem Zellparameter a = 13.785(1) Å bzw. a = 13.981(1) Å und Volumina von V = 2619.39(1) Å^3 und V = 2732.66(1) Å^3. Die Anzahl der Formeleinheiten ist Z = 8. Die Struktur der Verbindungen ist aufgebaut aus zwei vollbesetzten Natriumlagen einer Germaniumlage und einer Arsenlage. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 28 und Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 28. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von Na_8GeAs_4 bei 293K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	48*f*	1.0	0.3998(1)	1/8	1/8	0.045(1)
Na2	16*c*	1.0	0	0	0	0.087(2)
Ge1	8*a*	1.0	1/8	1/8	1/8	0.032(1)
As1	32*e*	1.0	0.2299(1)	x	x	0.033(1)

Tabelle 29. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von Na_8SnAs_4 bei 293K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Na1	48*f*	1.0	0.4009(2)	1/8	1/8	0.037(1)
Na2	16*c*	1.0	0	0	0	0.041(2)
Sn1	8*a*	1.0	1/8	1/8	1/8	0.033(1)
As1	32*e*	1.0	0.2350(1)	x	x	0.017(1)

Die Arsenatome in Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 sind in einer verzerrt kubisch dichtesten Packung angeordnet. Na1 besetzt in dieser dichtesten Packung der Anionen $\frac{6}{8}$ der Tetraederlücken. Na2 hingegen ist oktaedrisch von Arsenatomen koordiniert und besetzt die Hälfte der Oktaeder in der dichtesten Packung. Die Tetrelatome in Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 besetzen ein weiteres Achtel der Tetraederlücken. Somit sind die Hälfte der Oktaeder- und $\frac{7}{8}$ der Tetraderlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung besetzt.

Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 kristallisieren isotyp zu den Verbindungen Na_8TiAs_4 und Na_8SnSb_4 im Na_8SnSb_4-Strukturtyp. Hauptstrukturmerkmal sind die isolierten *Tt*As$_4$-Einheiten (*Tt* = Ge, Sn), die ideale Tetraedersymmetrie aufweisen. Bemerkenswert ist, dass sich diese Anionenteilstruktur bildet, trotz der nur geringen Elektronegativitätsdifferenz von Arsen (*EN* = 2.09) und Germanium (*EN* = 2.01) bzw. Arsen und Zinn (*EN* = 1.96). Bekannt sind diese Art von tetraedrischen Anionen vor allem von stark ionischen Verbindungen wie Na_3PS_4, da hier die Elektronegativitätsdifferenz von Phosphor (*EN* =2.19) und Schwefel (*EN* = 2.58) deutlich höher ist.[122] Abbildung 74 zeigt exemplarisch die Elementarzelle von Na_8GeAs_4 mit den $GeAs_4$-Tetraedern.

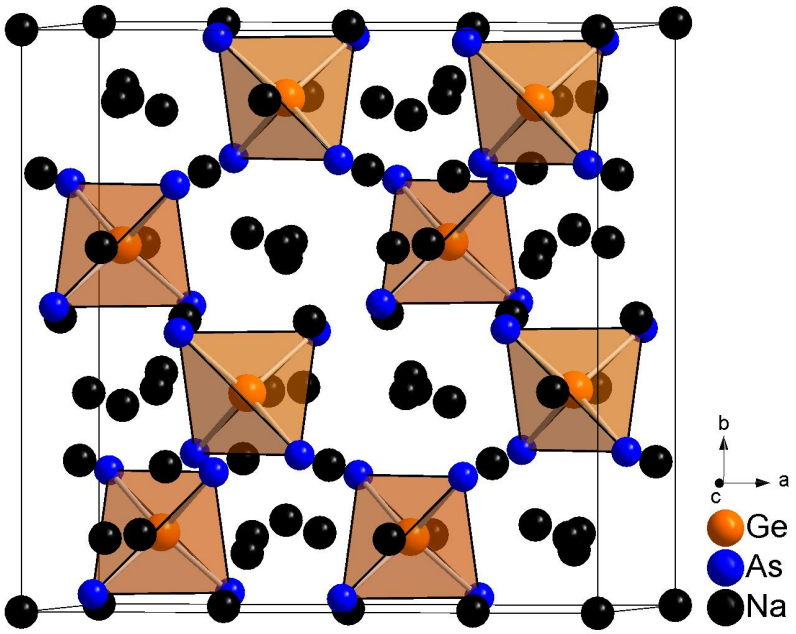


Abbildung 74. Elementarzelle von Na_8GeAs_4 mit $GeAs_4$-Tetraedern.

Die Bindungslänge der Ge-As-Bindungen beträgt stets *d*(Ge1-As1) = 2.51 Å (s. Abbildung 75 a)). Die Sn-As-Bindungslängen sind aufgrund des größeren Ionenradius mit *d*(Sn1-As1) = 2.67 Å etwas länger. Im Folgenden werden die auftretenden Koordinationspolyeder am Beispiel von Na_8GeAs_4 beschrieben.

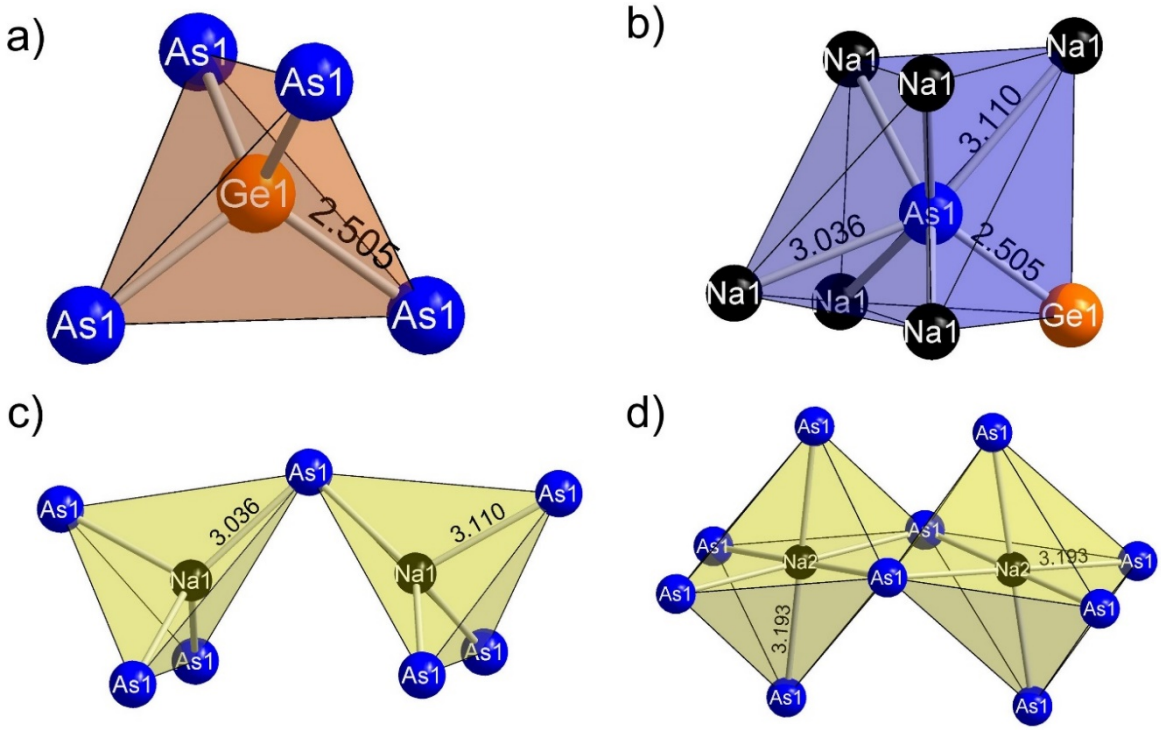


Abbildung 75. Koordinationspolyeder wie sie in Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 auftreten. Gezeigt sind nur Beispiele aus Na_8GeAs_4. Die Bindungslängen beziehen sich auf Na_8GeAs_4 und sind in Å angegeben. a): Tetraedrische Koordination von Ge. b): überkapptes, trigonales Prisma um As. c): Tetraedrische Koordination von Na1. d): Oktaedrische Koordination von Na2.

Als Koordinationspolyeder um Arsen in der ersten Koordinationssphäre ($d \leq 3.1$ Å) bildet sich ein verzerrtes trigonales Prisma bestehend aus fünf Natrium- und einem Germaniumatom aus, dessen eine Viereckfläche von einem sechsten Natriumatom einfach überkappt wird (s. Abbildung 75, b)). Die negative Ladung der *Tt*As_4^{8-}-Tetraeder (*Tt* = Ge, Sn) wird durch Natriumkationen kompensiert, die sich auf zwei verschiedene kristallographische Lagen zwischen den Anionentetraedern verteilen. Na1 wird dabei durch vier Arsenatome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die $NaAs_4$-Tetraeder sind untereinander eckenverknüpft (s. Abbildung 75, c)). Die Bindungslängen der Na-As-Bindungen liegen im Falle von Na_8GeAs_4 zwischen *d*(Na1-As1) = 3.04 und 3.11 Å. Im Falle von Na_8SnAs_4 sind die Bindungslängen der Na-As-Bindungen teils kürzer *d*(Na1-As1) = 3.01 aber auch zum Teil länger 3.18 Å. Na2 wird durch sechs benachbarte Arsenatome oktaedrisch koordiniert (s. Abbildung 75, d)). Die Bindungslänge der Na2-As1-Bindung in Na_8GeAs_4 ist mit *d*(Na2-As1) = 3.19 Å etwas länger als die der Na1-As1-Bindungen. Gleiches trifft auf Na_8SnAs_4 zu. Hier ist die Bindungslänge mit *d*(Na2-As1) = 3.30 Å ebenfalls deutlich länger als die Na1-As1-Bindungen. Die $NaAs_6$-Oktaeder sind untereinander über gemeinsame Kanten verknüpft und neigen sich leicht in Richtung eines der benachbarten Oktaeder (s. Abbildung 75, d)). Tabelle 30 fasst die Bindungslängen von Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 zusammen.

Tabelle 30. Gegenüberstellung der Bindungslängen von Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4.

Bindungstyp	**Bindungslängen in Na_8GeAs_4 /Å**	**Bindungslängen in Na_8SnAs_4 /Å**
d(*Tt*-As1)	2.51	2.67
d(*As1*-Na1)	3.04 – 3.11	3.01– 3.18
d(*Na2*-As1)	3.19	3.30

7.3.5 Impedanzspektroskopie von Na_8GeAs_4

Zur Aufnahme der Impedanzspektren wurde eine Probe von Na_8GeAs_4 in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre zu einem feinen Pulver gemörsert und mittels einer hydraulischen Presse mit einem Druck von sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug ca. zehn Minuten. Der so erhaltene Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.84 auf. Es wurden temperaturabhängige Spektren im Temperaturbereich von 50 - 300 °C aufgezeichnet, wobei zwei Zyklen bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlvorgang untersucht wurden. Die Anregungsspannung bei den Leitfähigkeitsmessungen an Na_8GeAs_4 betrug 100 mV. Es wurden Spektren im Frequenzbereich von 500 mHz $\leq \omega \leq$ 500 kHz aufgezeichnet. Für die Auswertung der Daten wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet. Als Ersatzschaltbild wurde eine Serienschaltung bestehend aus einer Spule mit nachgeschaltetem ohmschen Widerstand verwendet. Die Impedanzspektren bei ausgewählten Temperaturen sind als Nyquistplots in Abbildung 76 dargestellt.

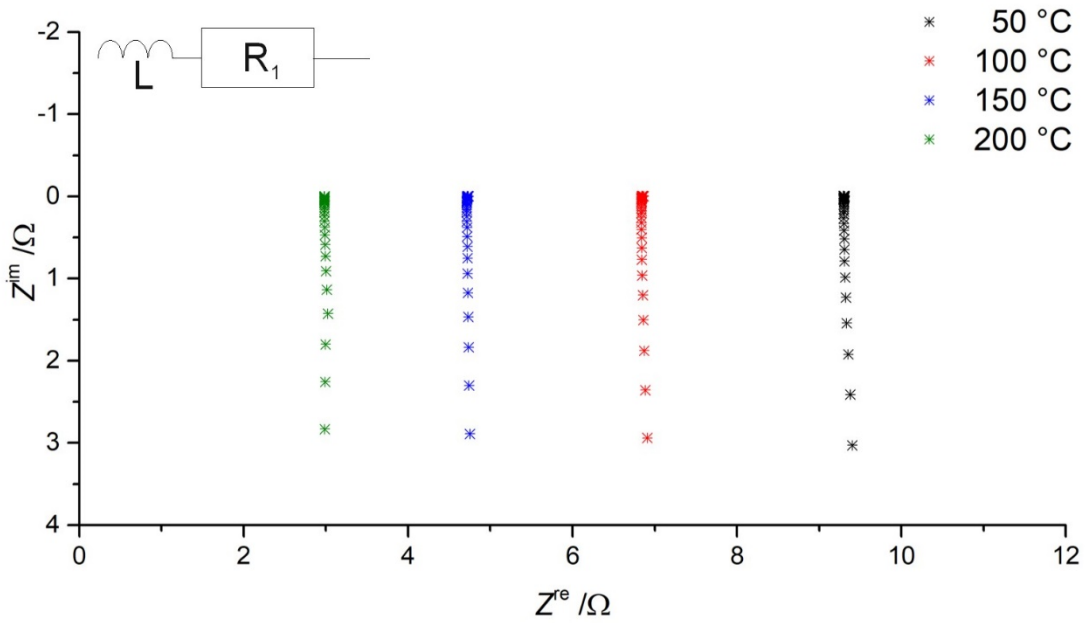


Abbildung 76. Nyquistplots ausgewählter Spektren von Na_8GeAs_4 bei verschiedenen Temperaturen.

Die in Abbildung 76 dargestellten Nyquist-Plots zeigen den charakteristischen Verlauf einer Spule, der sich durch einen Kurvenverlauf in den positiven Bereich des Imaginärteils der Impedanz äußert. Der Widerstand äußert sich lediglich in einem Punkt im Nyquist-Plot. Im Bode-Diagramm zeigt sich der Widerstand in Form eines zur Frequenzachse parallelen Kurvenverlaufs. Mit steigender Temperatur nimmt dieser wie erwartet ab. In Abbildung 77 sind zur Ergänzung die korrespondierenden Bode-Plots gezeigt.

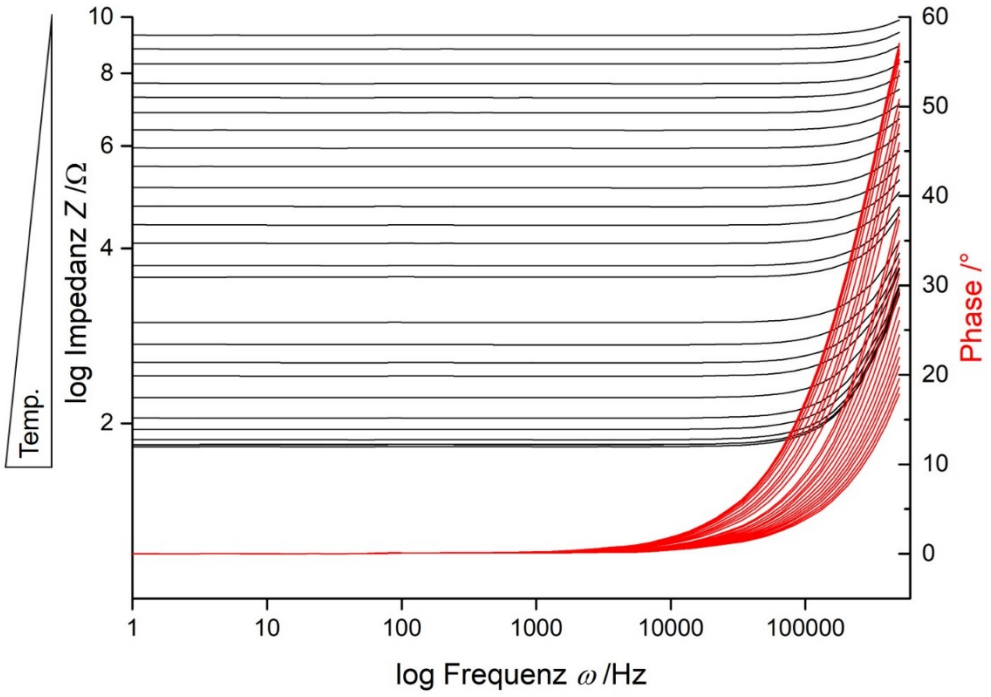


Abbildung 77. Bodeplots ausgewählter Spektren bei verschiedenen Temperaturen von Na_8GeAs_4. Die Messtemperatur nimmt von oben nach unten zu.

Die für den Fit verwendete Spule äußert sich in den Graphen aus Abbildung 77 in Form eines Anstiegs der Phasenkurve in Richtung von +90° bei hohen Frequenzen. Zusätzlich lässt sich auch ein Anstieg der Impedanzkurve bei hohen Frequenzen beobachten. Auch der Verlauf der Bode-Plots bestätigt demnach die halbleitenden Eigenschaften von Na_8GeAs_4. Für die spezifische Leitfähigkeit von Na_8GeAs_4 wurde bei 50 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 2.49 \cdot 10^{-2}$ Scm^{-1} und bei 300 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 1.27 \cdot 10^{-1}$ Scm^{-1} ermittelt. Da die spezifische Leitfähigkeit von Halbleitern stark von der Defektkonzentration abhängt, sind die Werte kritisch zu betrachten. Im Arrheniusplot zeichnen sich deutlich drei Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien ab. Der zugehörige Arrhenius-Plot mit Ausgleichsgerade ist in Abbildung 78 gezeigt.

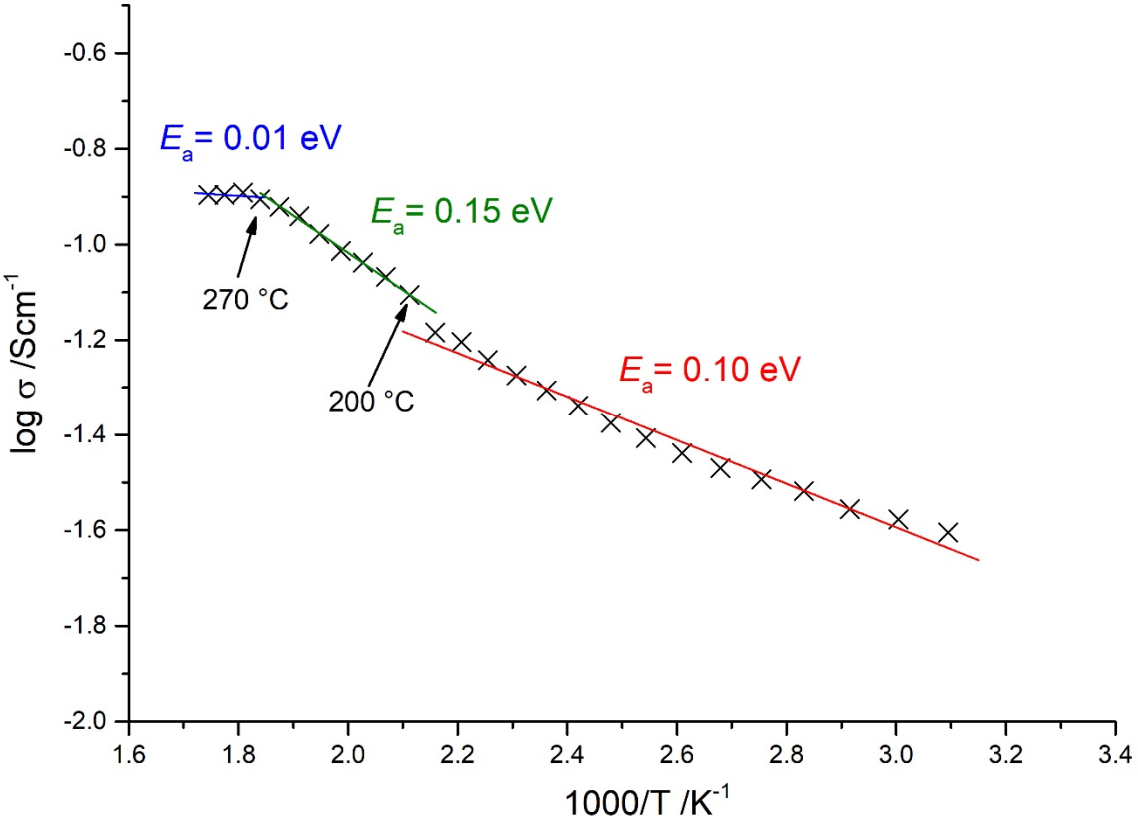


Abbildung 78. Arrhenius-Plot von Na_8GeAs_4. Die Auftragung zeigt drei unterschiedliche Bereiche mit verschiedenen Aktivierungsenergien.

Bei Temperaturen bis 190 °C konnte eine Aktivierungsenergie von E_a = 0.10 eV ermittelt werden (rote Gerade). Bei Temperaturen um 200 °C ist ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit zu erkennen. Im Bereich von 200 °C bis 260 °C nimmt die Aktivierungsenergie auf E_a = 0.15 eV zu (grüne Gerade). Bei noch höheren Temperaturen bleibt die Leitfähigkeit nahezu konstant, was in einer Senkung der Aktivierungsenergie auf lediglich E_a = 0.01 eV resultiert (blaue Gerade). Die Ursache für den Verlauf der Aktvierungsenergien konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht abschließend geklärt werden. Ein ähnliches Verhalten der Aktvierungsenergie konnte auch von *De Giorgi* bei den Leitfähigkeitsmessungen von Cu_3SbS_4 (E_a= 0.03 eV und 0.01 eV) beobachtet werden.[57] Eine Ursache könnte das Auftreten eines Phasenübergangs sein. So wurde beispielsweise über einen Phasenübergang von α-Li_8GeP_4 nach β-Li_8GeP_4 berichtet, bei dem ein Phasenübergang von der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$

(Nr. 205) in die kubische Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) stattfindet.[141] Jedoch findet dieser bei deutlich höheren Temperaturen statt (Synthesetemperatur β-Li_8GeP_4: 700 °C) und ein Phasenübergang zu einer höher symmetrischen Raumgruppe erscheint im Falle von Na_8GeAs_4 unwahrscheinlich, da Na_8GeAs_4 bereits in der hochsymmetrischen, kubisch flächenzentrierten Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227) kristallisiert und es nur 230 Raumgruppen gibt. Auch könnte die erhöhte Temperatur einen Einfluss auf die Rotation der $GeAs_4$-Tetraeder haben, die sich auf die spezifische Leitfähigkeit auswirkt. Ähnliches ist von Na_3PS_4 bekannt.[122] Jedoch handelt es sich sowohl bei Li_8GeP_4 als auch bei Na_3PS_4 um Ionenleiter und der Vergleich des Leitfähigkeitsverhaltens ist daher kritisch zu betrachten. Diesbezügliche Untersuchungen sind die Aufgabe zukünftiger Arbeiten.

7.3.6 Impedanzspektroskopie von Na_8SnAs_4

Zur Aufnahme der Impedanzspektren wurde eine Probe von Na_8SnAs_4 in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre zu einem feinen Pulver gemörsert und mittels einer hydraulischen Presse mit einem Druck von sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug ca. zehn Minuten. Der so erhaltene Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.90 auf. Es wurden temperaturabhängige Spektren im Temperaturbereich von 50 - 300 °C aufgezeichnet, wobei zwei Zyklen, bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlvorgang, untersucht wurden. Die Anregungsspannung bei den Leitfähigkeitsmessung an Na_8SnAs_4 betrug 100 mV. Es wurden Spektren im Frequenzbereich von 500 mHz ≤ ω ≤ 500 kHz aufgezeichnet. Für die Auswertung der Daten wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet. Als Ersatzschaltbild diente ein R-C-Glied. Impedanzspektren bei ausgewählten Temperaturen sind als Nyquistplots in Abbildung 79 dargestellt.

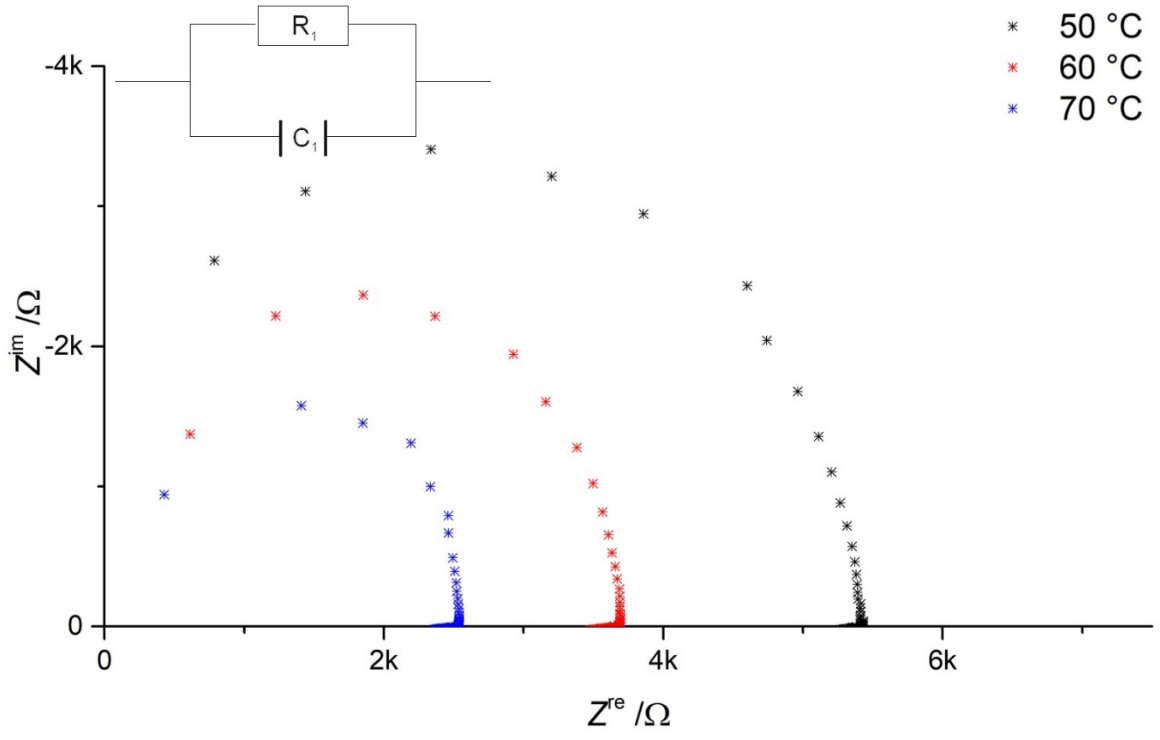


Abbildung 79. Nyquistplots ausgewählter Spektren von Na_8SnAs_4.

Die in Abbildung 79 dargestellten Nyquist-Plots zeigen mit Halbkreisen einen charakteristischen Verlauf für einen Halbleiter. Mit steigender Temperatur nimmt der kapazitive Anteil ab. Der Widerstand lässt sich anhand des Schnittpunktes der Kurve mit der Realachse am Ende des Halbkreises abschätzen. Eine Warburg-Diffusion ist im untersuchten Frequenzbereich nicht zu erkennen, weshalb es sich eher um einen Elektronenleiter handelt. Im Bode-Diagramm zeichnet sich der Widerstand in Form eines zur Frequenzachse parallelen Kurvenverlaufs ab. In Abbildung 80 sind zur Ergänzung die korrespondierenden Bode-Plots gezeigt. Aus diesen lässt sich leicht der Probenwiderstand ermitteln, indem der Schnittpunkt der Impedanzachse betrachtet wird. Mit steigender Temperatur nimmt dieser wie erwartet ab.

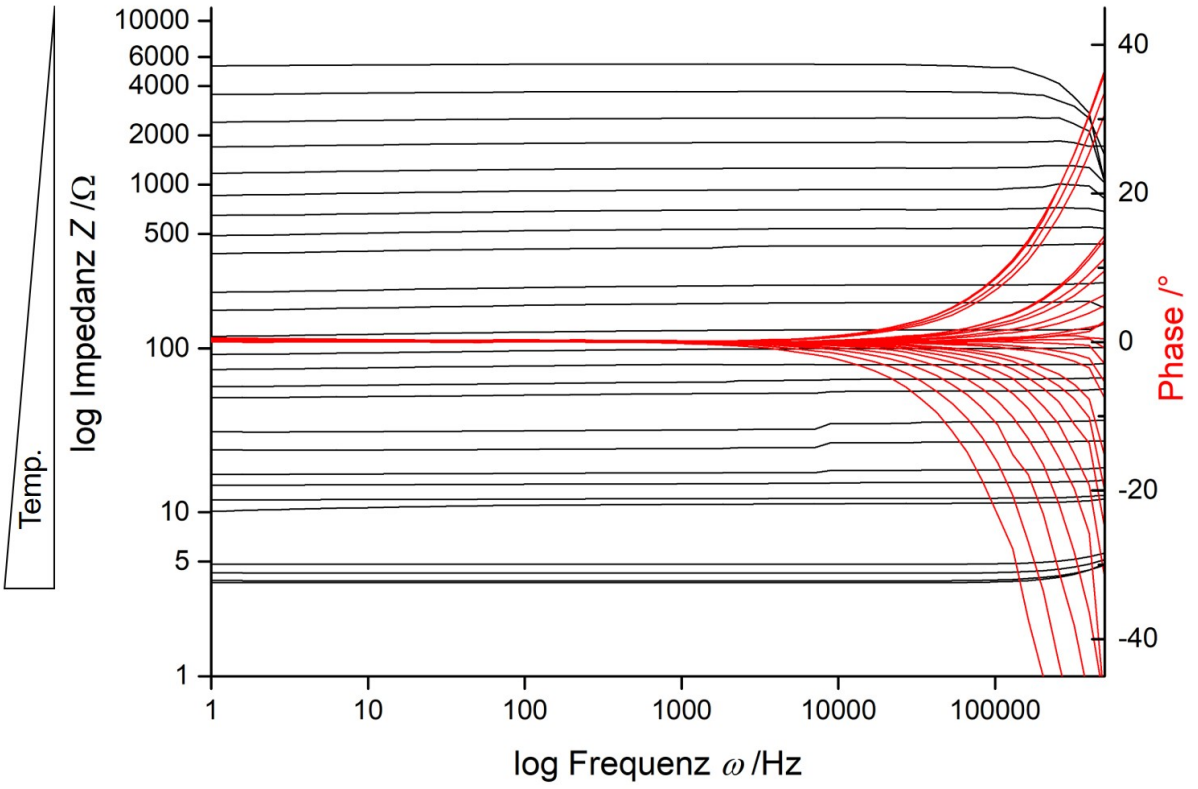


Abbildung 80. Bodeplots ausgewählter Spektren von Na_8SnAs_4. Die Messtemperatur nimmt von oben nach unten zu.

Die für den Fit verwendete R-C-Schaltung äußert sich in den Graphen aus Abbildung 80 in Form eines Abfalls der Impedanzkurve bei hohen Frequenzen. Zusätzlich lässt sich auch ein Anstieg der Impedanzkurve bei hohen Frequenzen und höheren Temperaturen beobachten, was ein Hinweis auf einen induktiven Effekt sein könnte. Auch der Verlauf der Bode-Plots bestätigt die halbleitenden Eigenschaften von Na_8SnAs_4. Für die spezifische Leitfähigkeit von Na_8SnAs_4 wurde bei 50 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 4.36 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} und bei 300 °C ein Wert von $\sigma_{spez} = 5.80 \cdot 10^{-2}$ Scm^{-1} ermittelt. Aus den berechneten spezifischen Leitfähigkeiten wurde aus einer Arrheniusauftragung für die Aktivierungsenergie ein Wert von $E_a = 0.34$ eV berechnet. Der zugehörige Arrhenius-Plot mit Ausgleichsgerade ist in Abbildung 81 gezeigt.

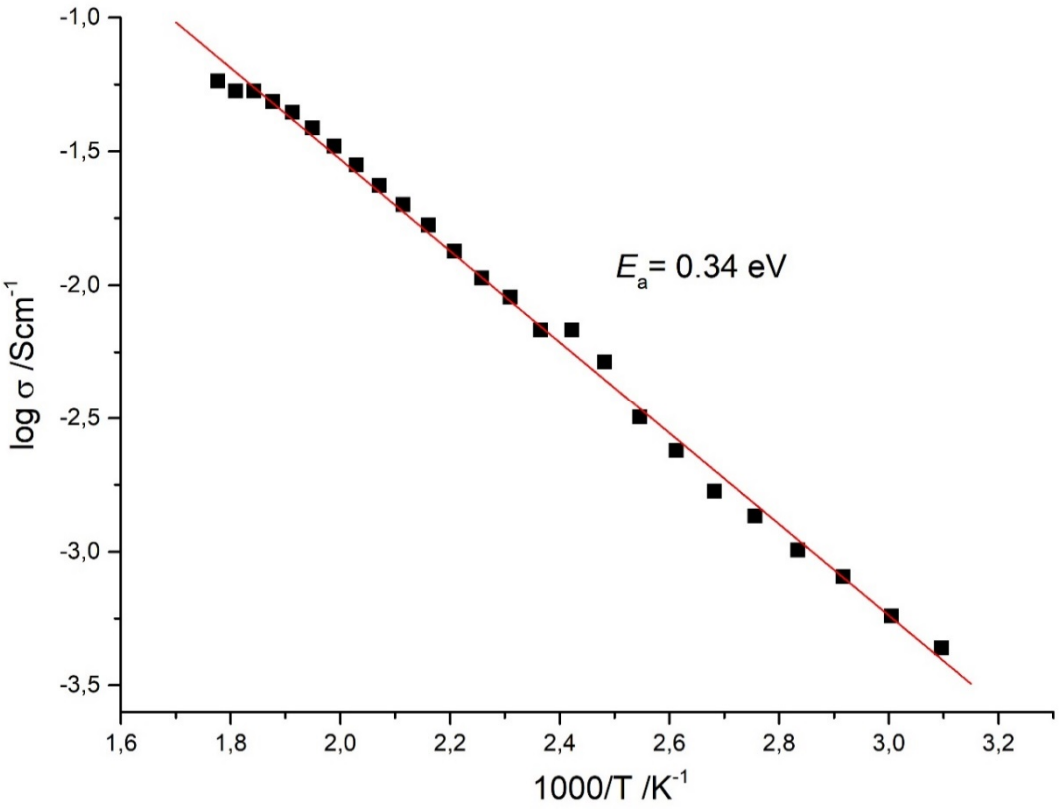


Abbildung 81. Arrhenius-Plot der Leitfähigkeiten von Na_8SnAs_4.

7.4 Einordnung in die Literatur

Die Verbindungen Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 kristallisieren isotyp zu den bereits literaturbekannten Verbindungen Na_8SnSb_4 und Na_8TiAs_4 in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Hauptstrukturmerkmal der vier genannten Verbindungen sind durch Akalimetallionen separierte MPn_4-Tetraeder (*M* = Ge, Ti, Sn; *Pn* =As, Sb). Die für die einzelnen Verbindungen ermittelten Zellparameter *a* und die *M*-*Pn*-Bindungslängen sind in Tabelle 31 aufgelistet.

Tabelle 31. Auflistung der ermittelten Zellparameter *a* und die Bindungslängen der *M*-*Pn*-Bindungen (*M* = Ge, Ti, Sn; *Pn* = As, Sb) für die Verbindungen Na_8GeAs_4, Na_8TiAs_4[138], Na_8SnAs_4 und Na_8SnSb_4[137] bei Raumtemperatur.

	Zellparameter *a* /Å	*M*-*Pn*-Bindungslänge *d* /Å
Na_8TiAs_4	13.767	2.51
Na_8GeAs_4	13.785	2.51
Na_8SnAs_4	13.971	2.67
Na_8SnSb_4	14.816	2.84

Wie aus Tabelle 31 ersichtlich wird, fallen der Zellparameter *a* und die Bindungslänge *d* der *M*-*Pn*-Bindungen bei der Verbindungen Na_8SnSb_4 am größten aus. Darauf folgen in absteigender Reihenfolge die Verbindungen Na_8SnAs_4, Na_8GeAs_4 und Na_8TiAs_4. Einen

unerwarteten Verlauf weist die Reihenfolge der Zellparameter von Na_8TiAs_4 und Na_8GeAs_4 auf. Vergleicht man den Ionenradius für vierfach koordiniertes Germanium (r = 0.53 Å) mit dem von vierfach koordiniertem Titan (r = 0.56 Å), so verhalten sich die Bindungslängen entsprechend der Erwartungen, da sie gleich sind. Die Zellparameter ***a*** jedoch verhalten sich entgegen den Erwartungen.[109] Da die Abweichungen sehr gering ausfallen, könnte diese aus den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden resultieren, da der Zellparameter für Na_8TiAs_4 auf Einkristallröntgenstrukturdaten basiert und der Zellparameter von Na_8GeAs_4 aus pulverdiffraktometrischen Daten bestimmt wurde. Vergleicht man die Natriumverbindungen mit den korrespondierenden Lithiumverbindungen, so kann man feststellen, dass diese wider Erwarten nicht isostrukturell zu den Natriumverbindungen in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisieren, sondern in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$.[55, 57, 144] Ähnliches gilt für den Vergleich mit den Erdalkaliverbindungen, da diese in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ kristallisieren. Vergleicht man jedoch Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 mit Lithiumverbindungen wie Li_8SiAs_4 hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften, so stellt man fest, dass es sich bei allen Verbindungen um elektrische Halbleiter handelt. Li_8SnAs_4 und Li_8SiP_4 werden in der Literatur als ionenleitend beschrieben. Auch für die Verbindungen Sr_4TiP_4, Sr_4TiAs_4, Ba_4TiP_4 und Ba_4TiAs_4 wurden halbleitende Eigenschaften bestimmt.[143] Die Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten und die entsprechenden Aktivierungsenergien einiger Verbindungen sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32. Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der dargestellten Verbindungen Na_8SnAs_4 und Na_8GeAs_4 mit den literaturbekannten Verbindungen Li_8SiAs_4, Li_8SnAs_4 und Li_8SiP_4.

	σ_{spez} /Scm^{-1}	E_a /eV
Na_8SnAs_4	$4.36 \cdot 10^{-4}$ (50 °C)	0.34
Na_8GeAs_4	$2.49 \cdot 10^{-2}$ (50 °C)	0.10
Li_8SiP_4[55]	$1.20 \cdot 10^{-2}$ (75 °C)	0.53
Li_8SiAs_4[57]	$3.93 \cdot 10^{-3}$ (50 °C)	0.07
Li_8SnAs_4[144]	$6.16 \cdot 10^{-7}$ (50 °C)	0.32

Bei Betrachtung von Tabelle 32 wird ersichtlich, dass sich die spezifischen Leitfähigkeiten der Zinnverbindungen in unterschiedlichen Größenordnungen bewegen. Die Aktivierungsenergie der beiden Verbindungen ist jedoch ähnlich. Noch höhere spezifische Leitfähigkeiten weisen die Verbindungen Li_8SiAs_4 und Na_8GeAs_4 auf. Den höchsten Wert für die spezifische Leitfähigkeit der halbleitenden Verbindungen von $\sigma_{spez} = 2.49 \cdot 10^{-2}$ Scm^{-1} konnte dabei für die Verbindung Na_8GeAs_4 ermittelt werden. Auch weist Na_8GeAs_4 mit E_a = 0.1 eV den geringsten Wert für die Aktivierungsenergie auf. Da die spezifischen Leitfähigkeiten von Halbleitern jedoch sehr stark von der Defektkonzentration abhängen, sind die ermittelten Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien kritisch zu betrachten.

8. Natriumarsenidosilicate

8.1 Literaturübersicht

Die in diesem Kapitel vorgestellte Substanzklasse der Arsenidosilicate lässt sich im Allgemeinen von der Substanzklasse der Oxosilicate ableiten. Oxosilicate sind schon lange bekannt und stellen einen entscheidenden Anteil an der Zusammensetzung der Erdkruste.[145] Sie bilden vielseitigste Strukturen aus, wie kettenartige Strukturen, Schichtsilicate, Ringstrukturen oder auch 3D-Netzwerke. Grundstein einer jeder dieser Strukturen sind SiO_4-Tetraeder, die auf verschiedenste Arten miteinander zu den etwaigen Strukturen verknüpft und kondensiert sind. Die strukturelle Vielfalt eröffnet den Zugang zu verschiedensten Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe mechanische und thermische Stabilität oder auch Korrosionsbeständigkeit. Dies macht diese Substanzklasse sehr interessant für die Verwendung als Werkstoffe. Der Bedarf an neuen Werkstoffen führte die Forschung zu einem Austausch der Oxidionen durch Nitridionen und eröffnete so den Zugang zu den Substanzklassen der Oxonitrido- bzw. Nitridosilicate.[146] Im Jahre 1953 legten *Juza et al.* mit ihren Untersuchungen zum quasi-binären System Li_3N-Si_3N_4 den Grundstein für die Substanzklasse der Nitridosilicate.[147] Intensiviert wurde diese Forschung, als die Nachfrage an nichtoxidischen Hochleistungskeramiken mit interessanten Eigenschaften, wie Si_3N_4, zunahm.[148, 149] Mit der Synthese der ersten Lithiumnitridosilicate rückte diese Substanzklasse auch in den Fokus der Sensor- und Batterieforschung. Die Verbindung Li_8SiN_4 weist bei 127 °C beispielsweise eine hohe spezifische Leitfähigkeit von $\sigma_{spez} = 1.21 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} auf. Im Jahre 2016 erschlossen *Toffoletti et. al.* mit der Synthese der ersten Lithiumphosphidosilicate Li_8SiP_4 und Li_2SiP_2 eine neue Substanzklasse mit ionenleitenden Eigenschaften.[55] Nach der Variation der anionischen Liganden, folgte kurze Zeit später die Variation des kationischen Tetraederzentrums. Mit der Synthese von Li_8GeP_4 erfolgte 2018 die Synthese des ersten Lithiumphosphidogermanats mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma_{spez} = 8 \cdot 10^{-8}$ Scm^{-1}.[141] Erst kürzlich konnten die zu Li_8GeP_4 analoge Arsenverbindung Li_8GeAs_4 und das Arsenidosilicat Li_8SiAs_4 durch *De Giorgi* dargestellt und charakterisiert werden.[57] Li_2GeAs_2 und Li_2SiAs_2 sind die ersten Vertreter der Verbindungsklassen der Lithiumarsenidogermanate und Lithiumarsenidosilicate. Neben der Synthese neuer Lithiumionenleiter rückt auch immer mehr die Synthese neuer Natriumionenleiter in den Fokus aktueller Forschung, da Natrium eine deutlich höhere Verfügbarkeit als Lithium besitzt. Mit der Synthese der ersten Natriumphosphidosilicate durch *Haffner et al.* im Jahre 2018 wurde der Grundstein für eine neue Substanzklasse gelegt.[56] Tabelle 33 fasst die literaturbekannten Vertreter der oben genannten Substanzklassen mit Alkalimetallionen zusammen.

Tabelle 33. Literaturübersicht (ICSD und ICDD) bekannter Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $M^{I}_{x}Tt_{y}Pn_{z}$ (M^{I} = Li – Cs; *Tt* = Si, Ge; *Pn* = N-As).

	Li	**Na**	**K**	**Rb**	**Cs**
N	$LiSi_2N_3$[150] Li_2SiN_2[151] Li_5SiN_3[152] Li_8SiN_4[153, 154] $Li_{18}Si_3N_{10}$[153] $Li_{21}Si_3N_{11}$[153] $LiGe_2N_3$[155] Li_2GeN_2[156] Li_5GeN_3[156] Li_8GeN_4[156]	$NaSi_2N_3$[157] $NaGe_2N_3$[158]			
P	$LiSi_2P_3$[159] Li_2SiP_2[55, 159] $Li_3Si_3P_7$[160] Li_5SiP_3[160] Li_8SiP_4[55] Li_5GeP_3[87] Li_8GeP_4[141] $LiGe_3P_3$[161] Li_2GeP_2[161]	Na_2SiP_2[162] $NaSi_2P_3$[56] Na_5SiP_3[163] $Na_{19}Si_{13}P_{25}$[56] $Na_{23}Si_{19}P_{33}$[56] $Na_{23}Si_{28}P_{45}$[56] $Na_{23}Si_{37}P_{55}$[56] Na_5GeP_3[163] $NaGe_3P_3$[164]	KSi_2P_3[165] K_2SiP_2[166]	Rb_5GeP_3[167]	Cs_2SiP_2[90] Cs_5SiP_3[92] Cs_5GeP_3[92]
As	Li_5SiAs_3[87] Li_2SiAs_2[57, 168] $LiSi_3As_6$[168] Li_8SiAs_4[57] Li_2GeAs_2[57] Li_5GeAs_3[87] Li_8GeAs_4[57] $Li_{21}Ge_4As_{13}$[57]	Na_5SiAs_3[103] $NaGe_6As_6$[85] Na_5GeAs_3[65] $NaGeAs_3$[86]	KSi_3As_3[95] K_2SiAs_2[104] KGe_3As_3[89] $K_2Ge_3As_3$[91]	Rb_2SiAs_2[105] Rb_5SiAs_3[106] $RbGe_3As_3$[89]	Cs_2SiAs_2[90] Cs_5SiAs_3[92] Cs_5GeAs_3[92]

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese der zu den Natriumphosphidosilicaten analogen Natriumarsenidosilicate untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt.

8.2 Die Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$

8.2.1 Darstellung

Einkristalle für die Strukturanalyse von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ konnten durch die Umsetzung der Elemente bei 780 °C erhalten werden. Dazu wurden die Elemente der Zusammensetzung entsprechend eingewogen und in einen Graphittiegel überführt. Dieser wurde daraufhin in eine Quarzampulle überführt, diese evakuiert und am Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte bei 780 °C über einen Zeitraum von fünf Tagen, wobei die Heizrate 2 °C/min betrug. Nach der Reaktionszeit von fünf Tagen wurde der Ofen mit 0.2 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine gute Kristallisation zu gewährleisten. Neben dem oben beschriebenen Syntheseweg wurde auch eine Synthese mittels eines Eduktgemenges aus der Kugelmühle untersucht, um ein phasenreines Produkt zu erhalten. Dazu wurden elementares Silicum und Arsen entsprechend der Zusammensetzung eingewogen und in den Mahlbecher überführt. Bei der Einwaage von elementarem Natrium wurde mit einem Überschuss von 20 Massen-% gearbeitet, da stets eine Reaktion von Natrium mit den Ampullenwänden zu beobachten war. Die Edukte wurden daraufhin in der Kugelmühle zu einem Eduktgemenge homogenisiert. Die Substanzen wurden bei 600 rpm fünf Minuten lang gemahlen, worauf eine dreiminütige Mahlpause folgte. Nach der Mahlpause folgte eine Änderung der Drehrichtung (Reversmode), um eine noch bessere Homogenisierung zu gewährleisten. Nach 20 Zyklen wurde ein feines schwarzes Pulver erhalten, das daraufhin in Graphittiegel überführt wurde, die im Anschluss in Quarzampullen geschoben wurden. Diese wurden zuletzt evakuiert und am Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte wie für die Synthese der Einkristralle beschrieben bei 780 °C.

8.2.2 Pulverdiffraktometrie

Eine Probe von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ wurde in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen ($\varnothing$ = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde daraufhin mit Cu-Kα_1-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die Qualität jedes Pulverdiffraktogramms von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ weist auf eine geringe Kristallinität hin, was die Indizierung deutlich erschwerte. Die zur Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ gehörenden Reflexe konnten mit einer monoklinen Zelle indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von a = 35.77(1) Å, b = 17.01(1) Å und c = 20.13(1) Å bestimmt und verfeinert werden. Der monokline Winkel beträgt β = 110.96(4)°. Das Volumen der Elementarzelle beläuft sich auf V = 11430(7) Å^3. Das gemessene Pulverdiffraktogramm des Ansatzes aus der Kugelmühlmischung ist in Abbildung 82 dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt.

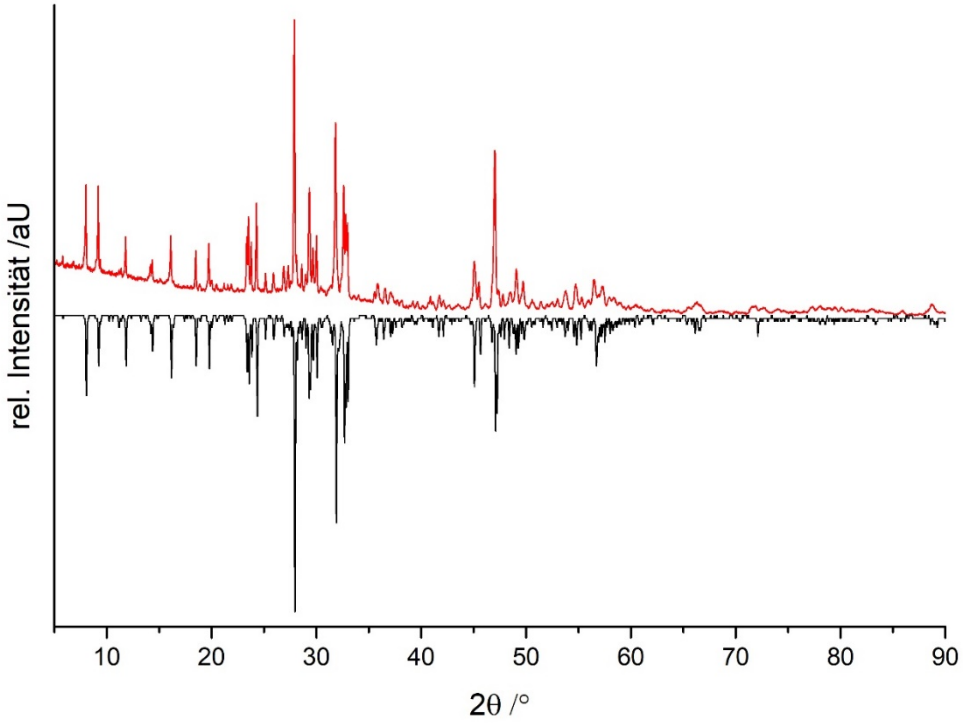


Abbildung 82. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ (schwarz).

8.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse an einem metallisch glänzenden Einkristall von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ wurde an einem GV50 Einkristalldiffraktometer mit Titan S2 Detektor der Firma *Rigaku* durchgeführt. Die Daten wurden bei einer Temperatur von 107 K ermittelt, um eine möglichst geringe Mobilität der Natriumionen zu gewährleisten. Eine weitere Besonderheit der Messung ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, da die Messung mit Cu-Kβ-Strahlung (λ = 1.39222 Å) durchgeführt wurde, die bei der untersuchten Elementkombination einige Vorteile, wie beispielsweise eine reduzierte Absorption bietet. Der Absorptionskoeffizient von Cu-Kβ-Strahlung liegt mit $\mu_{CuK\beta}$ = 17.59 mm^{-1} zwischen den Absorptionskoeffizienten von Cu-Kα-Strahlung (23.44 mm^{-1}) und Mo-Kα-Strahlung (16.25 mm^{-1}). Zwar ist die Intensität von Cu-Kα-Strahlung deutlich höher als die von Cu-Kβ-Strahlung, jedoch wird deutlich weniger Intensität absorbiert. Im Vergleich zu Mo-Kα-Strahlung bietet Cu-Kβ-Strahlung den Vorteil, dass Arsen keine Röntgenfluoreszenz zeigt und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich besser ist. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 34 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 52 tabelliert.

Tabelle 34. Kristallographische Daten zu $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ bei 107 K.

Verbindung	$Na_{25}Si_{39}As_{55}$
Molmasse	5790.8 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	*C*2/*c* (Nr.15)
a	35.512(1) Å
b	16.976(1) Å
c	20.193(1) Å
β	111.096(1) °
V, Z	11357.6(3) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient *μ*(CuKβ)	17.59 mm^{-1}
ρ_{calc}	3.38 $g \cdot cm^{-3}$
Diffraktometer	GV50 mit Titan S2 Detektor
Strahlung CuKβ	1.39222 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	107 K
2*θ*-Bereich	$3.64 \leq 2\theta \leq 74.85$
hkl-Bereich	$-49 \leq h \leq 49$
	$-20 \leq k \leq 23$
	$-27 \leq l \leq 27$
Anzahl Reflexe, R_{int}	56158, 0.0393
unabhängige Reflexe	10282
Parameter, Restraints	594, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	2.83
R1, wR2 (I > 2*σ*(*I*))	0.0435, 0.0987
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0456, 0.0993
Restelektronendichte	1.32, -1.12 e $Å^{-3}$

$Na_{25}Si_{39}As_{55}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* (Nr. 15) mit den Zellparametern *a* = 35.512(1) Å, *b* = 16.976(1) Å, *c* = 20.193(1) Å und mit *Z* = 4. Der monokline Winkel beträgt *β* = 111.096(1)°, das Volumen beträgt *V* = 11357.6(3) $Å^3$. Die Struktur von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ ist aus 28 Arsen-, 20 Silicium- und 20 Natriumlagen aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 35 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 52 tabelliert.

Tabelle 35. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $Na_{25}Si_{35}As_{55}$ bei 107 K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
As1	8*f*	1	0.4613(1)	0.4208(1)	0.1475(1)	0.0109(2)
As2	8*f*	1	0.5503(1)	0.4397(1)	0.0930(1)	0.0113(2)
As3	8*f*	1	0.3024(1)	0.9534(1)	0.1767(1)	0.0106(2)
As4	4*e*	1	0	0.4965(1)	1/4	0.0119(3)
As5	8*f*	1	0.2315(1)	0.9614(1)	0.9787(1)	0.0126(2)
As6	8*f*	1	0.6300(1)	0.6019(1)	0.1772(1)	0.0130(2)
As7	8*f*	1	0.3519(1)	0.1388(1)	0.4823(1)	0.0110(2)
As8	8*f*	1	0.2735(1)	0.2947(1)	0.4012(1)	0.0113(2)
As9	8*f*	1	0.6561(1)	0.6887(1)	0.4057(1)	0.0125(2)
As10	8*f*	1	0.5407(1)	0.2566(1)	0.2156(1)	0.0113(2)
As11	8*f*	1	0.4824(1)	0.1595(1)	0.8784(1)	0.0145(2)
As12	8*f*	1	0.6232(1)	0.1070(1)	0.2678(1)	0.0110(2)
As13	8*f*	1	0.5636(1)	0.9896(1)	0.9399(1)	0.0126(2)
As14	8*f*	1	0.6340(1)	0.9641(1)	0.1279(1)	0.0130(2)
As15	8*f*	1	0.4375(1)	0.6934(1)	0.0433(1)	0.0117(2)
As16	8*f*	1	0.2012(1)	0.2852(1)	0.2075(1)	0.0139(2)
As17	8*f*	1	0.2131(1)	0.1158(1)	0.1032(1)	0.0111(2)
As18	8*f*	1	0.2846(1)	0.4498(1)	0.2557(1)	0.0118(2)
As19	8*f*	1	0.4710(1)	0.2783(1)	0.0182(1)	0.0159(2)
As20	8*f*	1	0.2808(1)	0.1191(1)	0.2969(1)	0.0111(2)
As21	8*f*	1	0.6400(1)	0.4623(1)	0.0370(1)	0.0117(2)
As22	8*f*	1	0.5524(1)	0.1245(1)	0.0782(1)	0.0116(2)
As23	8*f*	1	0.3745(1)	0.4294(1)	0.2011(1)	0.0121(2)
As24	8*f*	1	0.5422(1)	0.5844(1)	0.2252(1)	0.0124(2)
As25	8*f*	1	0.5797(1)	0.8393(1)	0.3247(1)	0.0128(2)
As26	8*f*	1	0.3042(1)	0.1092(1)	0.0407(1)	0.0131(2)
As27	8*f*	1	0.2921(1)	0.2748(1)	0.1502(1)	0.0122(2)
As28	8*f*	1	0.3861(1)	0.2512(1)	0.0931(1)	0.0158(2)
Si1	8*f*	1	0.2621(1)	0.0348(1)	0.0812(1)	0.0113(5)
Si2	4*e*	1	0	0.9942(1)	1/4	0.0122(7)
Si3	8*f*	1	0.6752(1)	0.5271(1)	0.1459(1)	0.0121(5)
Si4	8*f*	1	0.6872(1)	0.6175(1)	0.5091(1)	0.0122(5)
Si5	8*f*	1	0.5991(1)	0.3679(1)	0.0648(1)	0.0118(5)
Si6	8*f*	1	0.3407(1)	0.1888(1)	0.1347(1)	0.0121(5)
Si7	8*f*	1	0.6103(1)	0.7710(1)	0.4292(1)	0.0120(5)
Si8	8*f*	1	0.5314(1)	0.0851(1)	0.8509(1)	0.0128(5)
Si9	8*f*	1	0.3207(1)	0.2124(1)	0.3782(1)	0.0112(5)
Si10	8*f*	1	0.6691(1)	0.0415(1)	0.2251(1)	0.0114(5)
Si11	8*f*	1	0.2502(1)	0.2013(1)	0.1973(1)	0.0118(5)
Si12	8*f*	1	0.2427(1)	0.3680(1)	0.2947(1)	0.0119(5)
Si13	8*f*	1	0.5885(1)	0.5069(1)	0.1988(1)	0.0121(5)

Si14	8*f*	1	0.4201(1)	0.3348(1)	0.1864(1)	0.0121(5)
Si15	8*f*	1	0.6005(1)	0.0585(1)	0.0422(1)	0.0117(5)
Si16	8*f*	1	0.5093(1)	0.3434(1)	0.1202(1)	0.0117(5)
Si17	8*f*	1	0.5900(1)	0.1988(1)	0.1778(1)	0.0113(5)
Si18	8*f*	1	0.5199(5)	0.2158(1)	0.9859(1)	0.0121(5)
Si19	8*f*	1	0.3312(1)	0.3567(1)	0.2439(1)	0.0126(5)
Si20	8*f*	1	0.3653(1)	0.2847(1)	0.3435(1)	0.0118(5)
Na1	8*f*	1	0.5933(1)	0.5666(1)	0.3749(2)	0.0211(9)
Na2	8*f*	1	0.2102(1)	0.3292(2)	0.4581(2)	0.025(1)
Na3	8*f*	1	0.5127(1)	0.5975(2)	0.0697(2)	0.034(1)
Na4	4*e*	1	0	0.2448(3)	1/4	0.038(2)
Na5	8*f*	1	0.6313(1)	0.0145(2)	0.8933(2)	0.0193(9)
Na6	8*f*	1	0.4309(1)	0.0304(2)	0.8010(2)	0.029(1)
Na7	8*f*	1	0.2883(1)	0.0747(2)	0.8920(2)	0.034(1)
Na8	8*f*	1	0.6993(1)	0.6255(4)	0.3188(2)	0.072(2)
Na9	8*f*	1	0.5368(1)	0.8517(2)	0.8499(3)	0.055(2)
Na10	8*f*	0.5	0.4926(2)	0.0190(4)	0.9827(4)	0.029(3)
Na11	8*f*	0.54(2)	0.5899(2)	0.7388(4)	0.2194(4)	0.035(3)
Na12	8*f*	0.55(2)	0.3896(2)	0.3670(3)	0.9851(3)	0.032(2)
Na13	8*f*	0.53(2)	0.1770(2)	0.1069(3)	0.9474(3)	0.033(2)
Na14	8*f*	0.51(1)	0.2315(2)	0.2271(4)	0.0025(3)	0.027(2)
Na15	8*f*	0.43(3)	0.4240(4)	0.1431(6)	0.9664(7)	0.036(4)
Na16	8*f*	0.38(2)	0.6236(4)	0.7584(5)	0.2427(7)	0.050(6)
Na17	8*f*	0.33(2)	0.3775(4)	0.271(2)	0.9413(8)	0.10(1)
Na18	8*f*	0.22(3)	0.403(1)	0.1630(16)	0.9775(1)	0.05(1)

Grundbaustein der Struktur von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ sind $SiAs_4$-Tetraeder, welche über gemeinsame Ecken mit anderen $SiAs_4$-Tetraedern verknüpft sind. Die Si-As-Bindungslängen liegen im Bereich von *d*(Si16-As19) = 2.30 Å und *d*(Si10-As3) = 2.40 Å. Damit liegen sie in ähnlicher Größenordnung wie die Si-As-Bindungen in $NaSi_3As_3$ (*d*(Si-As) = 2.34 - 2.41 Å). Neben den $SiAs_4$-Tetraedern weist die Struktur von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ mit dem Auftreten von $SiSi_4$-Tetraedern eine strukturelle Besonderheit auf. Die Si-Si-Bindungslängen des Tetraeders liegen zwischen *d*(Si19-Si20) = 2.29 Å und *d*(Si17-Si20) = 2.31 Å. Im Vergleich zu elementarem Silicium (*d*(Si-Si) = 2.35 Å) und den Si-Si-Bindungen in $NaSi_3As_3$ (*d*(Si-Si) = 2.32 Å) sind die Bindungen zum Teil etwas verkürzt.[169] Dies kann auch ein Resultat der thermischen Kontraktion aufgrund der Messtemperatur von 107 K sein. In Abbildung 83 ist einer der $SiSi_4$-Tetraeder mit den zugehörigen Bindungslängen und Atombezeichnungen dargestellt.

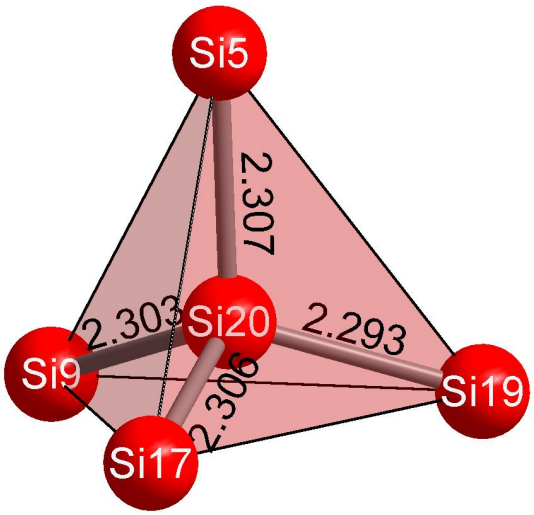


Abbildung 83. $SiSi_4$-Tetraeder in $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ mit Si-Si-Bindungslängen und Atombezeichnungen.

Je 16 $SiAs_4$-Tetraeder und 4 Si_2As_3-Tetraeder bilden über Eckenverknüpfung einen Supertetraeder, mit einer Kantenlänge von vier Tetraedern aus. Abbildung 84 zeigt den schematischen Aufbau eines der Supertetraeder.

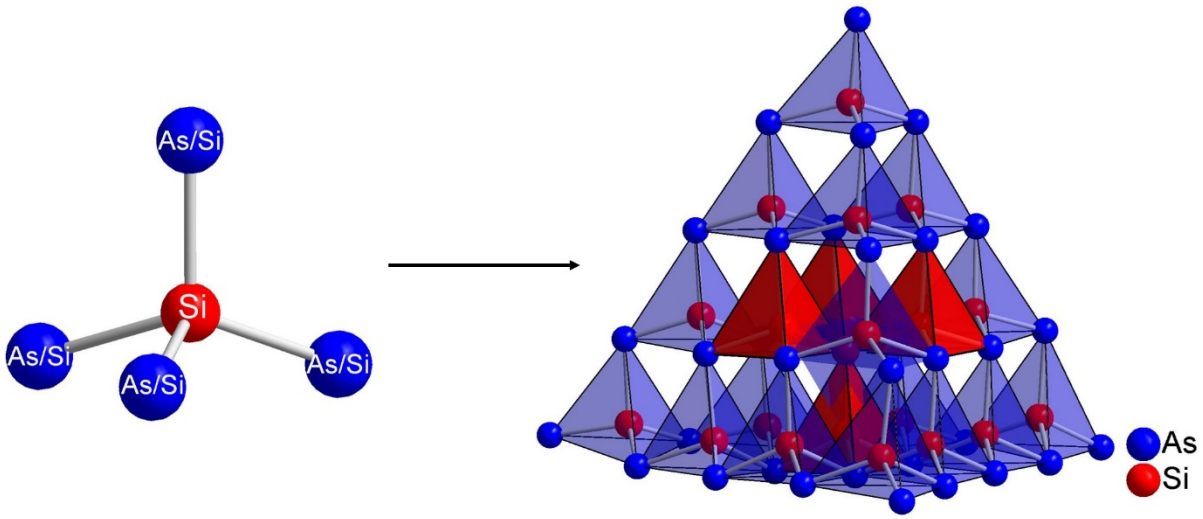


Abbildung 84. Aufbau eines Supertetraeders aus 16 $SiAs_4$- (blaue Polyeder) und 4 Si_2As_3-Tetraedern (rote Polyeder).

Je drei der Supertetraeder sind über je einen gemeinsamen $SiAs_4$-Tetraeder eckenverknüpft. Zwei spiegelsymmetrische Dreiereinheiten von Supertetraeder sind wiederum über die Ecken der Supertetraeder so miteinander verknüpft, dass sich ein sechsgliedriger Ring ausbildet (s. Abbildung 85 a). Diese sechsgliedrigen Ringe sind so angeordnet, dass sich interpenetrierende Ringsysteme ausbilden. Die interpenetrierenden Ringsysteme von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ sind schematisch in Abbildung 85 b) gezeigt.

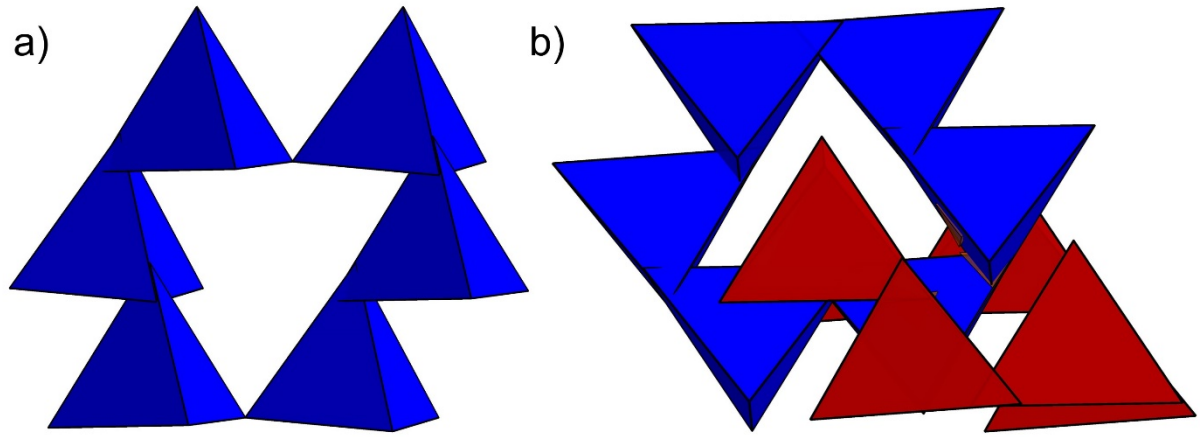


Abbildung 85. a): Ringsystem aus sechs Supertetraedern. Die zwei spiegelsymmetrischen Baueinheiten sind zu einem sechsgliedrigen Ring verknüpft. b): interpenetrierende Ringsysteme in $Na_{25}Si_{39}As_{55}$.

Die Natriumatome befinden sich in den Hohlräumen zwischen den Supertetraedern. Sie sind auf verschiedene Arten koordiniert. Sie bilden überwiegend oktaedrische und trigonal prismatische Koordinationspolyeder aus, die zum Teil stark verzerrt sind. Zusätzlich kann auch die trigonal prismatische Koordination mit Überkappung durch ein weiteres As-Atom beobachtet werden. Die Na-As-Abstände liegen im Bereich von *d*(Na15-As19) = 2.81 Å und *d*(Na9-As22) = 3.96 Å. In Abbildung 86 sind Beispiele für die Natriumkoordinationspolyeder von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ dargestellt.

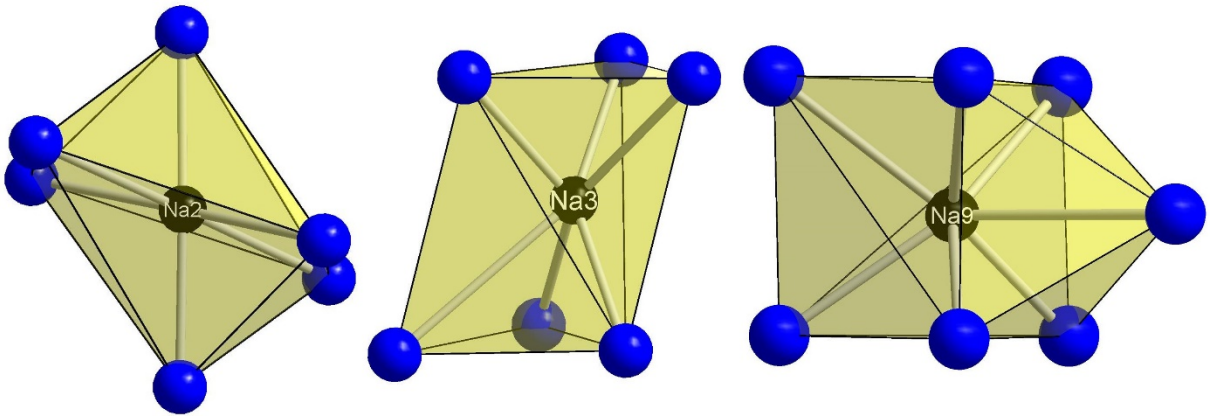


Abbildung 86. Exemplarische Auswahl von Koordinationspolyedern wie sie in $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ auftreten.

Vergleicht man die Struktur von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ mit der Struktur von $Na_{23}Si_{37}P_{57}$, so lässt sich feststellen, dass die Verknüpfung der Supertetraeder in beiden Verbindungen gleich ist. Das Auftreten von zu den Si_2As_3-Tetraedern analogen Si_2P_3-Tetraedern wird für $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ nicht berichtet.[56] Auch unterscheidet sich der Natriumgehalt beider Verbindungen. Während in $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ 15 Natriumlagen vorliegen, konnten für $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ 18 Natriumlagen bestimmt werden.

8.2.4 Rasterelektromikroskopische Untersuchungen und EDX-Analyse

Abbildung 87 zeigt eine rasterelektromikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ bei einer Kathodenspannung von 10 kV.

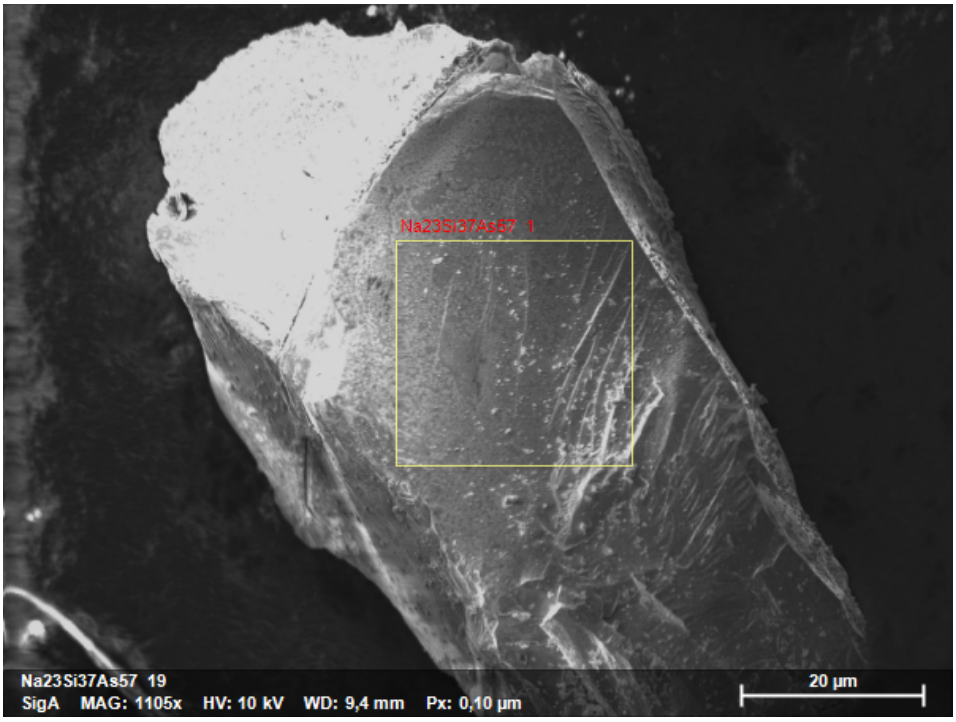


Abbildung 87. Rasterelektromikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$.

Zu Beginn der Untersuchungen an $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ wurde aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von einer Zusammensetzung analog zum korrespondierenden Phosphidosilicat ($Na_{23}Si_{37}P_{57}$), also $Na_{23}Si_{37}As_{57}$ ausgegangen. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie sind in Tabelle 36 den gemäß der Zusammensetzung erwarteten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 36. Vergleich des Ergebnisses der energiedispersiven Röntgenspektroskopie der untersuchten Probe von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ mit den Werten, die gemäß der Zusammensetzung zu erwarten wären.

	Na	**Si**	**As**
Masse norm. /%	13.80	19.79	66.41
Abs. Fehler /% (3 sigma)	2.29	2.27	9.12
rel. Fehler /% (3 sigma)	18.23	12.65	15.11
Ergebnis EDX Analyse in Atom-%	27.39	32.16	40.45
$Na_{23}Si_{37}As_{57}$ ber. in Atom-%	19.33	31.09	47.90
$Na_{25}Si_{39}As_{55}$ ber. in Atom-%	21.01	32.77	46.22

Aus Tabelle 36 wird ersichtlich, dass für den Natriumanteil ein Wert von 27.39 Atom-% ermittelt wurde. Gemäß der Zusammensetzung von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ entsprechend würde man einen Wert von ca. 21 und gemäß einer Zusammensetzung von $Na_{23}Si_{37}As_{57}$ einen Wert von ca. 19 Atom-% erwarten. Beide Werte liegen jedoch weit unter dem ermittelten Wert, jedoch ist die Diskrepanz bei einer Zusammensetzung von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ geringer. Für die Anteile an Silicium und Arsen wurden Werte von ca. 32 Atom-% bzw. ca. 40 Atom-% bestimmt. Bei einer Zusammensetzung von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ wären Werte von ca. 32 Atom-% für den Siliciumanteil und von ca. 46 Atom-% für den Arsenanteil zu erwarten gewesen. Der Zusammensetzung von $Na_{23}Si_{37}As_{57}$ entsprechend wären dies ca. 31 bzw. ca. 47 Atom-%. Während die erwarteten Werte für den Siliciumgehalt gut mit den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie übereinstimmen, zeigen sich bei beiden hypothetischen Verbindungen jedoch Abweichungen im Arsengehalt. Sowohl der ermittelte Wert für den Siliciumgehalt als auch der ermittelte Wert für den Arsengehalt liegen näher an dem erwarteten Werten von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$, weshalb diese Summenformel als wahrscheinlicher erscheint und diese die Richtigkeit der Strukturlösung bestärken.

8.2.5 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ wurde eine Probe der Substanz in einer Glovebox fein gemörsert und in ein Presswerkzeug eingefüllt. Im Anschluss daran wurde das feine Pulver mit einem Druck von ca. sechs Tonnen zu einem Pressling gepresst. Die Haltezeit während des Pressvorgangs betrug zehn Minuten. Der verwendete Pressling wies einen Dichtefaktor von 0.92 auf. Die Messungen erfolgten mit einer Anregungsspannung von 50 mV im Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz. Der untersuchte Temperaturbereich lag im Bereich von 50 °C bis 300 °C. Es wurden zwei Zyklen bestehend aus einem Aufheiz- und einem Abkühlvorgang aufgezeichnet. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlvorgang verwendet. Als Ersatzschaltbild wurde ein Schaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten R-CPE-Gliedern verwendet. Abbildung 88 zeigt exemplarisch einige der Spektren bei ausgewählten Temperaturen als Nyquistplots.

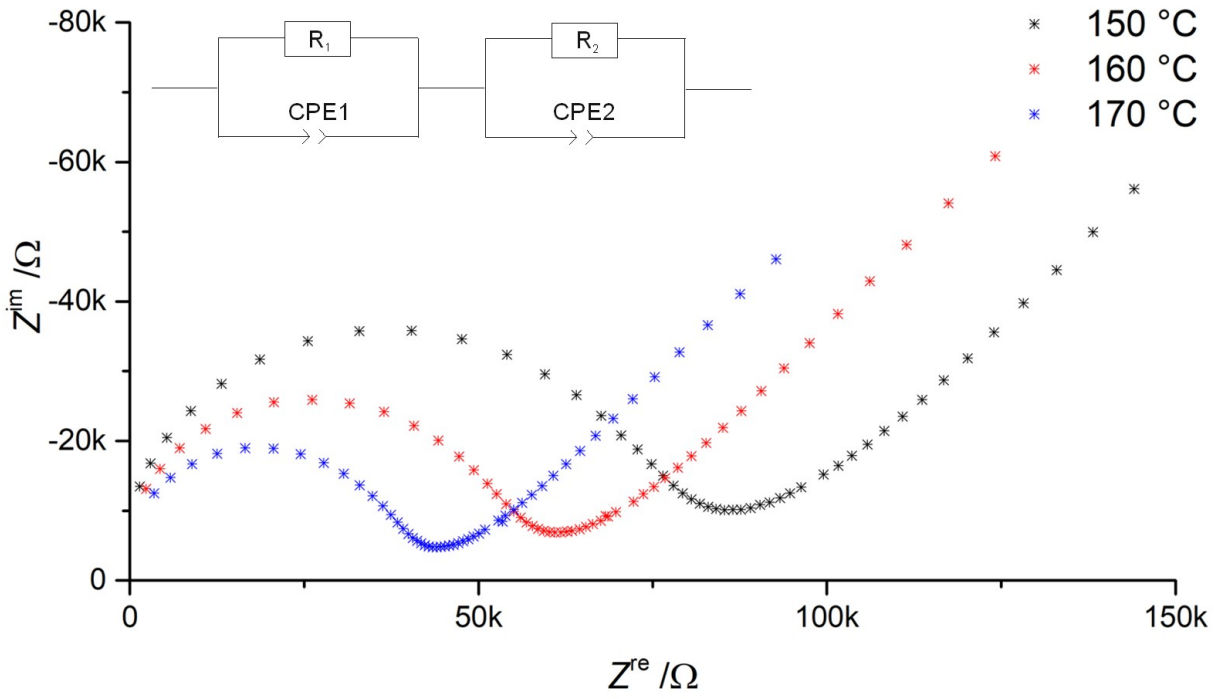


Abbildung 88. Nyquistplots mehrerer Impedanzspektren von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ bei verschiedenen Temperaturen. Zusätzlich ist das Ersatzschaltbild schematisch dargestellt.

Wie in Abbildung 88 zu erkennen ist, weisen die Spektren in der Nyquist-Darstellung mit dem Halbkreis bei hohen Frequenzen gefolgt von einem Anstieg der Kurve im 45°-Winkel den charakteristischen Verlauf eines Ionenleiters auf. Der Messpunkt bei einer Frequenz von 50 Hz wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, da dieser aufgrund der Netzfrequenz von 50 Hz einen Ausreißer in den Spektren erzeugt. Für die spezifische Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen konnten Werte von $\sigma_{spez} = 5.1 \cdot 10^{-8}$ Scm^{-1} bei 50 °C und $\sigma_{spez} = 1.21 \cdot 10^{-4}$ Scm^{-1} bei 300 °C ermittelt werden. Aus den Leitfähigkeiten und den Messtemperaturen wurde mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.50$ eV bestimmt. Der verwendete Arrhenius-Plot mit Ausgleichsgerade ist in Abbildung 89 gezeigt.

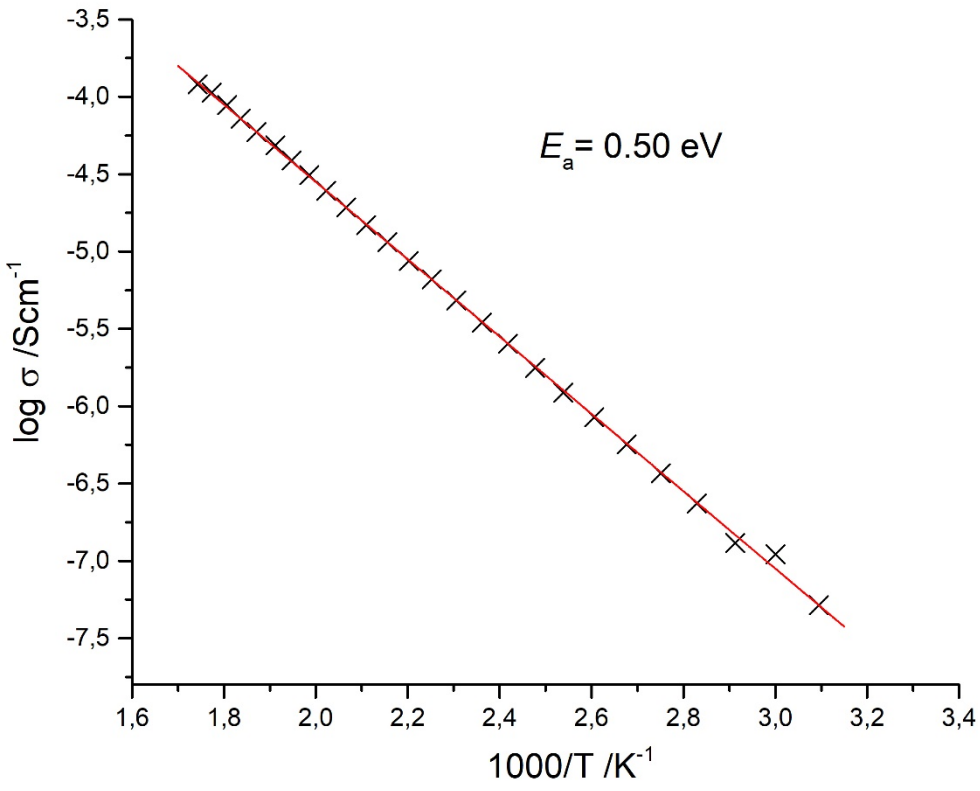


Abbildung 89. Arrhenius-Plot der spezifischen Leitfähigkeiten von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$.

Die Verbindung $NaSi_2As_3$

8.2.6 Darstellung

Die Verbindung $NaSi_2As_3$ konnte erstmals durch eine Festkörperreaktion von binärem Na_3As, Si und As im Verhältnis 1 : 6 : 8 dargestellt werden. Dazu wurden die Edukte eingewogen, homogenisiert und in eine Quarzampulle mit einem Durchmesser von Ø = 0.2 cm eingefüllt. Diese wurde im Anschluss evakuiert und abgeschmolzen. Die fertige Ampulle wurde daraufhin in eine größere Ampulle (Ø = 0.8 cm) geschoben und diese im Anschluss evakuiert und abgeschmolzen. Die Edukte wurden innerhalb von neun Stunden auf 1050 °C in einem Muffelofen aufgeheizt und über zwölf Stunden umgesetzt, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Nach Ende der Reaktion konnten in der größeren Quarzampulle, neben den Scherben der kleineren Ampulle, auch schwarze Kristalle von $NaSi_2As_3$ vorgefunden werden. Eine Reproduktion dieser Synthese war bis heute nicht erfolgreich. Stattdessen werden stets nadelförmige Kristalle als Produkt erhalten, deren Qualität jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ausreichte. Auch Syntheseversuche in einer Tantalampulle und in Graphittiegeln schlugen fehl. Neben der oben beschriebenen Synthese konnte die Verbindung aber auch als Nebenprodukt bei der Syntheseoptimierung von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ erhalten werden. Dazu wurden 1.2 g einer Mischung der Elemente mit einer Zusammensetzung von $Na_{25}Si_{37}As_{57}$ entsprechend in einer Kugelmühle homogenisiert. Das Gemenge wurde im Anschluss auf vier Graphittiegel aufgeteilt und diese in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Umsetzungen erfolgten bei 750 °C, 800 °C, 850 °C und 900 °C. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der Produkte zeigten, dass sich bei Temperaturen bis 800 °C stets $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ als Hauptphase bildete. Bei den Umsetzungen bei 850 °C und 900 °C konnte $NaSi_2As_3$ als Hauptphase ermittelt werden. Jedoch konnte auch diese Synthese nicht reproduziert werden.

8.2.7 Pulverdiffraktometrie

Eine Probe von $NaSi_2As_3$ wurde in einer Glovebox fein gemörsert, in ein Markröhrchen (Ø = 0.3 mm) überführt und dieses unter Luftausschluss abgeschmolzen. Die Probe wurde mit Cu-$K\alpha_1$-Strahlung (λ = 1.54059 Å) vermessen. Die zur Verbindung $NaSi_2As_3$ gehörenden Reflexe konnten mit einer tetragonalen Zelle indiziert und verfeinert werden. Für die Gitterparameter konnten Werte von a = 19.878(2) Å, und c = 37.53(1) Å bestimmt und verfeinert werden. Das Volumen der Elementarzelle beläuft sich auf V = 14829(6) $Å^3$. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 90 dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Neben den Reflexen, die zu $NaSi_2As_3$ gehören, weist das Pulverdiffraktogramm weitere Reflexe auf, die nicht eindeutig einer Verbindung aus der PDF2-Datenbank zugeordnet werden können. Die Fremdreflexe sind in Abbildung 90 mit * gekennzeichnet.

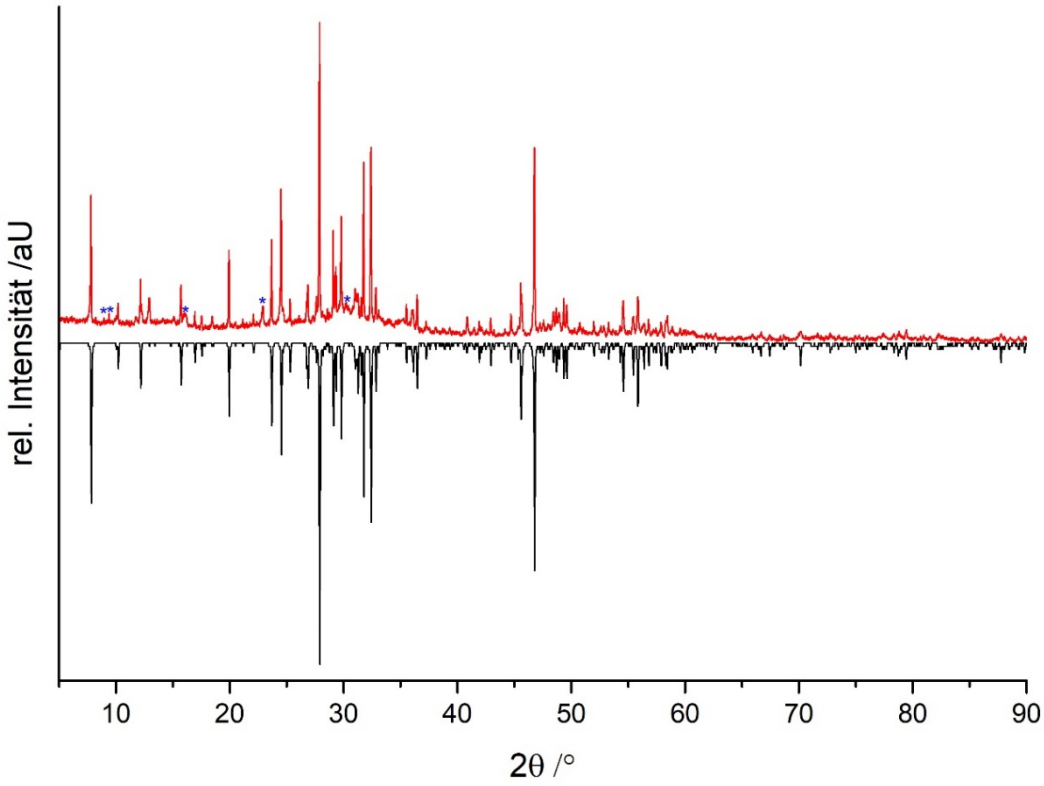


Abbildung 90. Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $NaSi_2As_3$ (rot) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von $NaSi_2As_3$ (schwarz). Reflexe einer unbekannten Fremdphase sind mit * gekennzeichnet.

8.2.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde an einem SuperNova Einkristalldiffraktometer mit Eos Detektor der Firma *Rigaku* durchgeführt. Die Daten wurden bei einer Temperatur von 123 K ermittelt, um eine möglichst geringe Mobilität der Natriumionen zu gewährleisten und somit die Natriumlagen präziser bestimmen zu können. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37. Kristallographische Daten von $NaSi_2As_3$ bei 123 K.

Verbindung	$NaSi_2As_3$ ($Na_{1.352}Si_2As_3$)
Molmasse	312 g/mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88)
a	19.810(1) Å
c	37.502(1) Å
V, Z	14718.0(4) Å^3, 100
Absorptionskoeffizient μ(MoKα)	17.28 mm^{-1}
ρ_{calc}	3.49 g·cm^{-3}
Diffraktometer	Rigaku Supernova
Strahlung MoKα	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	analytisch, Gauss
Temperatur	123 K
2θ-Bereich	$3.43 \leq 2\theta \leq 31.93$
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 24$
	$-24 \leq k \leq 10$
	$-46 \leq l \leq 43$
Anzahl Reflexe, R_{int}	25502, 0.0255
unabhängige Reflexe	7534
Parameter, Restraints	371, 0
Strukturlösung	*Superflip*
Strukturverfeinerung	*Jana 2006*
GooF	2.74
R1, wR2 (I > 2σ(*I*))	0.0359, 0.1072
R1, wR2 (alle Reflexe)	0.0479, 0.1103
Restelektronendichte	10.19, -1.27 e Å^{-3}

$NaSi_2As_3$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) mit den Zellparametern a = 19.810(1) Å und c = 37.502(1) Å. Das Volumen der Elementarzelle beträgt V = 14718.0(4) Å^3. Die Struktur von $NaSi_2As_3$ ist aus 20 Arsenlagen, 13 Siliciumlagen und zehn Natriumlagen aufgebaut. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 38 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 54 im Anhang tabelliert.

Tabelle 38. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 von $NaSi_2As_3$ bei 123 K.

Atom	*Wyck.*	*S.O.F.*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
As1	8*e*	1	0	1/2	0.1030(1)	0.0123(3)
As2	16*f*	1	0.2183(1)	0.9888(1)	0.6092(1)	0.0102(2)
As3	16*f*	1	0.3125(1)	0.3880(1)	0.0367(1)	0.0104(2)
As4	16*f*	1	0.7858(1)	0.0288(1)	0.4621(1)	0.0100(2)
As5	16*f*	1	0.1038(1)	0.3178(1)	0.6406(1)	0.0100(2)
As6	16*f*	1	0.2615(1)	0.2084(1)	0.6430(1)	0.0107(2)
As7	16*f*	1	0.01045(4)	0.36484(4)	0.17478(1)	0.0110(2)
As8	16*f*	1	0.5105(1)	0.8648(1)	0.6748(1)	0.0110(2)
As9	16*f*	1	0.0709(1)	0.4562(1)	0.7191(1)	0.0109(2)
As10	16*f*	1	0.0563(1)	0.0843(1)	0.6076(1)	0.0104(2)
As11	16*f*	1	0.2336(4)	0.8468(1)	0.5341(1)	0.0087(2)
As12	16*f*	1	0.2450(1)	0.3427(1)	0.0341(1)	0.0099(2)
As13	16*f*	1	0.6238(1)	0.6355(1)	0.6467(1)	0.0095(2)
As14	16*f*	1	0.8561(1)	0.5012(1)	0.1748(1)	0.0110(2)
As15	16*f*	1	0.0147(1)	0.2270(1)	0.2481(1)	0.0115(2)
As16	16*f*	1	0.0147(1)	0.2270(1)	0.2481(1)	0.0139(2)
As17	16*f*	1	0.6329(1)	0.6833(1)	0.2126(1)	0.0113(2)
As18	16*f*	1	0.1143(4)	0.7758(1)	0.1756(1)	0.0124(2)
As19	16*f*	1	0.1483(4)	0.9933(1)	0.2164(1)	0.0143(2)
As20	4*a*	1	0	1/2	1/4	0.0148(3)
Si1	16*f*	1	0.0746(1)	0.4344(1)	0.2133(1)	-0.0103(4)
Si2	16*f*	1	0.7946(8)	0.4303(1)	0.0704(1)	-0.0022(4)
Si3	16*f*	1	0.6573(1)	0.3965(1)	0.0017(1)	0.0008(5)
Si4	16*f*	1	0.6323(1)	0.5254(1)	0.0696(1)	0.0002(5)
Si5	16*f*	1	0.5284(1)	0.3730(1)	0.0693(1)	0.0014(5)
Si6	16*f*	1	0.8006(1)	0.4264(1)	0.2143(1)	0.0055(5)
Si7	16*f*	1	0.1578(1)	0.4066(1)	0.6082(1)	0.0087(5)
Si8	16*f*	1	0.8133(1)	0.2920(1)	0.1416(1)	0.0095(5)
Si9	8*e*	1	0	0	0.3587(1)	0.0104(8)
Si10	16*d*	1	0.4449(1)	0.2973(1)	0.5368(1)	0.0114(6)
Si11	16*f*	1	0.1848(1)	0.2675(1)	0.6786(1)	0.0112(6)
Si12	16*f*	1	0.2646(1)	0.0540(1)	0.4995(1)	0.0107(6)
Si13	16*f*	1	04359(1)	0.4371(1)	0.6074(1)	0.0120(6)
Na1	16*f*	1	0.7699(1)	0.2823(1)	0.4815(1)	0.0184(9)
Na2	16*f*	1	0.7600(1)	0.8715(1)	0.9444(1)	0.0207(9)
Na3	16*f*	1	0.6489(1)	0.2085(1)	0.1575(1)	0.023(1)

Na4	8*c*	1	0	1/4	1/8	0.029(2)
Na5	16*f*	1	0.9340(1)	0.7015(1)	0.9321(1)	0.036(1)
Na6	16*f*	1	0.0114(1)	0.1658(1)	0.6689(1)	0.031(1)
Na7	16*f*	1	0.3509(1)	0.5895(1)	0.6451(1)	0.054(2)
Na8	16*f*	1	0.3639(1)	0.8824(1)	0.4880(1)	0.036(1)
Na9	16*f*	0.605	0.0291(3)	0.8985(3)	0.2064(1)	0.046(2)
Na10	16*f*	0.335	0.0479(8)	0.9071(8)	0.2519(4)	0.082(6)

Hauptstrukturmerkmal von $NaSi_2As_3$ sind, analog zu $Na_{25}Si_{39}As_{55}$, zu Supertetraedern kondensierte $SiAs_4$-Tetraeder, die sich jedoch hinsichtlich ihrer Größe unterscheiden. Während die Supertetraeder in $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ eine definierte Größe von 20 Tetraedern aufweisen, kann in $NaSi_2As_3$ die Bildung von Supertetraedern aus 20 und zusätzlich aus 35 Tetraedern beobachtet werden. Die Supertetraeder selbst sind, entsprechend der Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$, über einen gemeinsamen Tetraeder an den Ecken miteinander verknüpft. In Abbildung 91 ist die Verknüpfung der beiden unterschiedlichen Supertetraeder dargestellt.

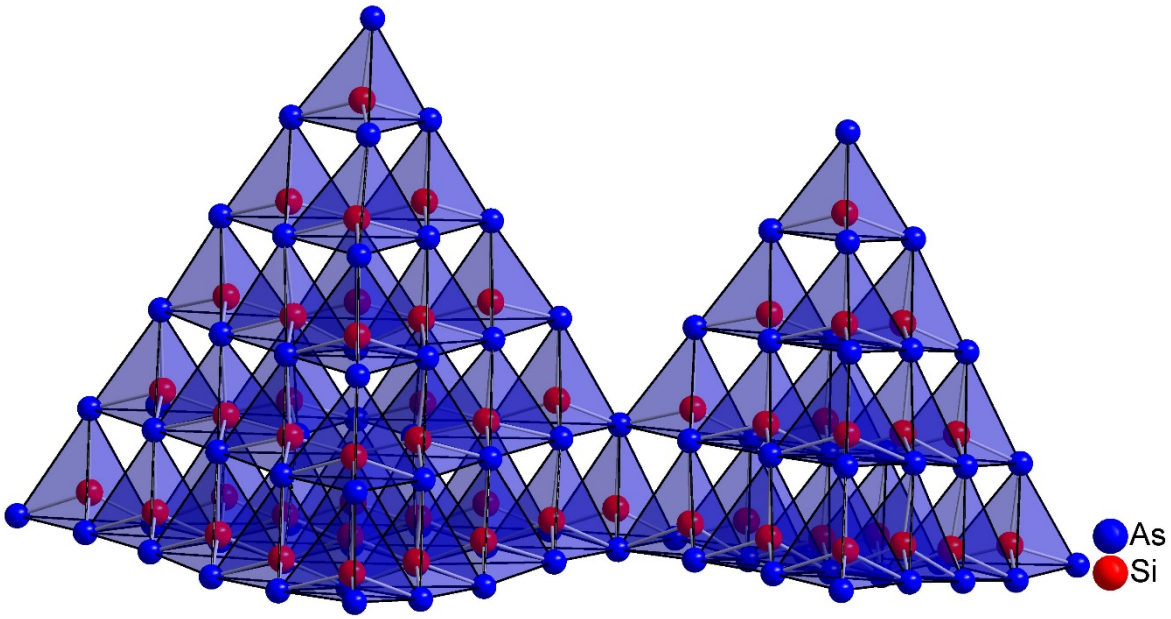


Abbildung 91. Verknüpfung der Supertetraeder in $NaSi_2As_3$.

Wie bereits für $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ beobachtet, sind auch in $NaSi_2As_3$ je sechs der Supertetraeder zu einem sechsgliedrigen Ringsystem verknüpft. Dieses Ringsystem wird ebenfalls durch ein zweites, identisches Ringsystem durchdrungen.

Abbildung 92 a) zeigt den Aufbau des sechsgliedrigen Ringsystems, in Abbildung 92 b) sind zwei der interpenetrierenden Ringsysteme gezeigt.

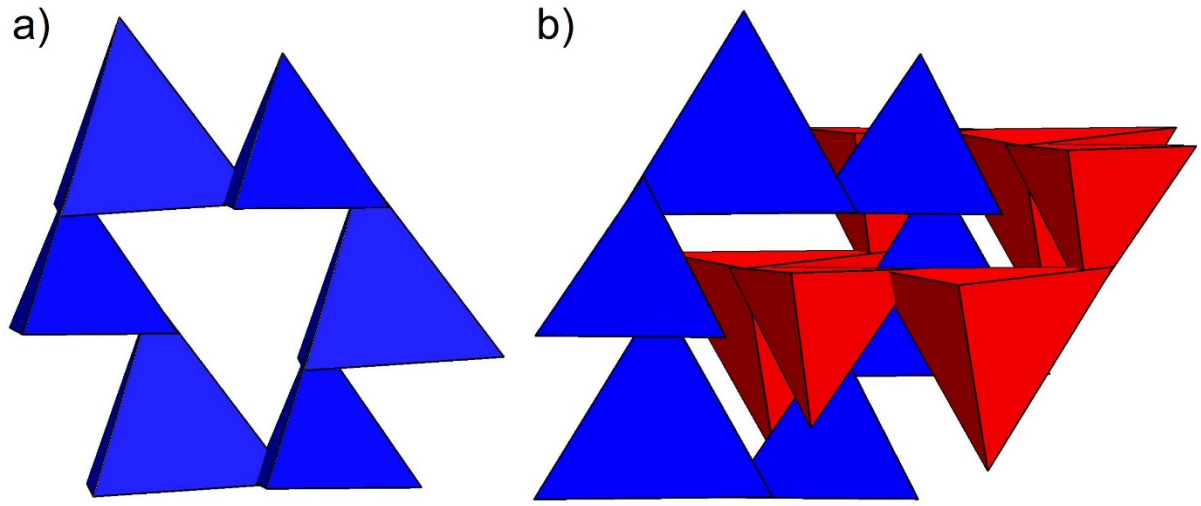


Abbildung 92. a): Sechsgliedriges Ringsystem in $NaSi_2As_3$. b): Darstellung zweier interpenetrierender Ringsysteme in $NaSi_2As_3$.

Die Bindungsabstände der Si-As-Bindungen variieren im Bereich von *d*(Si13-As1) = 2.31 Å und *d*(Si6-As11) = 2.42 Å. Damit liegen die Si-As-Bindungslängen in ähnlicher Größenordnung wie bereits bei $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ ermittelt. Die Natriumatome befinden sich in den Zwischenräumen zwischen den Supertetraedern. Die Natriumatome werden oktaedrisch durch Arsen koordiniert. Ein Teil der Oktaeder ist dabei über eine gemeinsame Kante verknüpft und z. T. zusätzlich über eine Ecke (s. Abbildung 93 a), b)). Die Oktaeder sind teilweise so stark verzerrt, dass die Koordination eher trigonal prismatisch wirkt (s. Abbildung 93 c)). Auch kann eine trigonal prismatische Koordination mit der Überkappung einer der Viereckflächen durch ein siebtes Arsenatom beobachtet werden (s. Abbildung 93 d)).

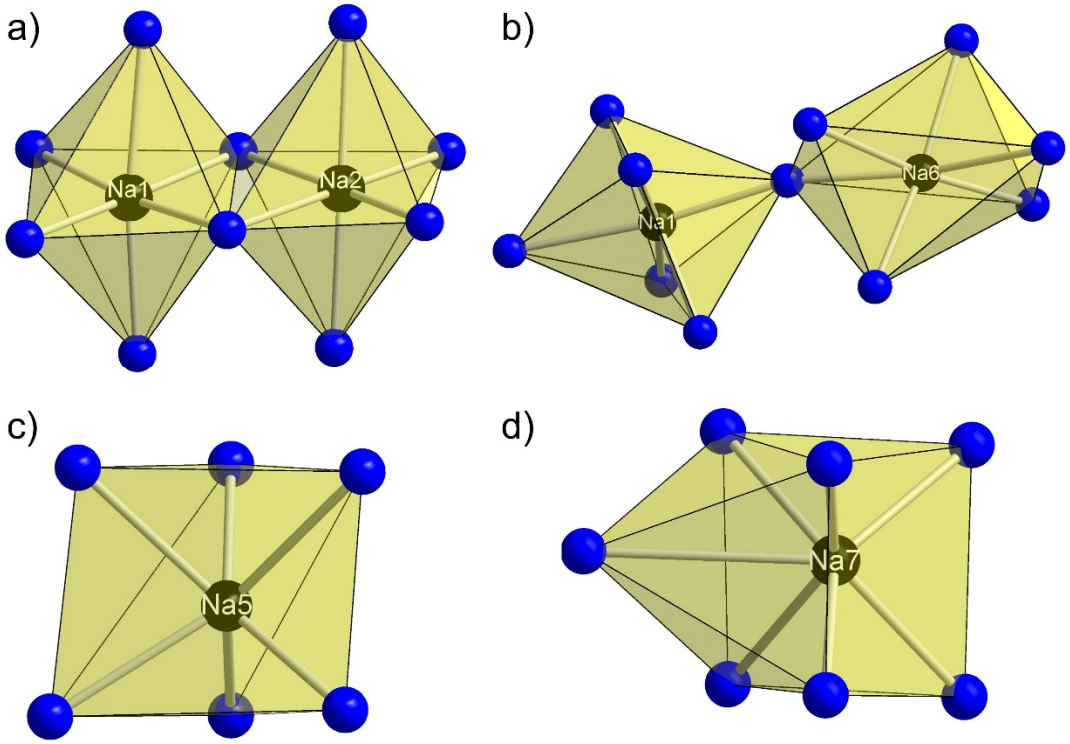


Abbildung 93. Auswahl der Natriumkoordinationspolyeder in $NaSi_2As_3$ und auftretende Verknüpfungen der Polyeder untereinander.

Die Na-As-Abstände liegen im Bereich von *d*(Na1-As17) = 2.92 Å und *d*(Na7-As7) = 3.91 Å. Aufgrund der Elektronendichte konnten zehn Natriumlagen bestimmt werden, von denen acht mit einer vollen Besetzung der Lage verfeinert wurden. Die zwei weiteren Natriumlagen Na9 und Na10 wurden aufgrund der Restelektronendichte bestimmt und sind nur zu ca. 61 % (Na9) und zu ca. 33 % (Na10) besetzt. Daraus ergibt sich bei der Verfeinerung eine Summenformel von $Na_{1.352}Si_2As_3$. Dies führt zwar zu keiner elektroneutralen Verbindung, lieferte jedoch die besten Gütefaktoren und geringste Restelektronendichte. Da die Struktur von $NaSi_2As_3$ aber der von $NaSi_2P_3$ sehr ähnlich ist, wird von einem Natriumgehalt der Zusammensetzung von $NaSi_2As_3$ entsprechend ausgegangen. Eine exakte Bestimmung des Natriumgehalts war aus den ermittelten Daten leider noch nicht möglich und ist das Ziel weiterer Arbeiten.

8.3 Einordnung in die Literatur

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit die Natriumarsenidosilicate $NaSi_2As_3$ und $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ dargestellt werden. $NaSi_2A_3$ kristallisiert isotyp zu LT-$NaSi_2P_3$[56] in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88). Wie zu erwarten, sind die Zellparameter der Arsenverbindung etwas größer, als die der Phosphorverbindung. Die Bildung einer Hochtemperaturphase von $NaSi_2As_3$ konnte nicht beobachtet werden. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Leitfähigkeitsmessungen an $NaSi_2As_3$ durchgeführt werden, da keine phasenreine Probe dargestellt werden konnte. Geht man jedoch von einem ähnlichen Verhalten der spezifischen Leitfähigkeiten aus, wie es bei den Phosphidosilicaten beobachtet wurde, so müsste die spezifische Leitfähigkeit von $NaSi_2As_3$ höher sein, als die von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$. $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ kristallisiert wie $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit kleinen strukturellen Unterschieden.[56] Erwartungsgemäß sind die Zellparameter der Arsenverbindung größer, als

die der Phosphorverbindung. Tabelle 39 stellt die Zellparameter der betrachteten Verbindungen gegenüber.

Tabelle 39. Gegenüberstellung der Zellparameter aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Na_{23}Si_{37}P_{57}$, $Na_{25}Si_{39}As_{55}$, LT-$NaSi_2P_3$ und $NaSi_2As_3$.

Verbindung	***a* /Å**	***b* /Å**	***c* /Å**	***β* /°**	***V* /Å³**
$Na_{23}Si_{37}P_{57}$[56]	34.102(1)	16.514(1)	19.577(1)	111.528(2)	10255(1)
$Na_{25}Si_{39}As_{55}$	35.512(1)	16.976(1)	20.193(1)	111.096(1)	11357(1)
LT-$NaSi_2P_3$[56]	19.541(1)	19.541(1)	34.532(1)	90	13189(1)
$NaSi_2As_3$	19.811(1)	19.811(1)	37.502(1)	90	14718(1)

Hinsichtlich der Größe der Supertetraeder und deren Verknüpfung unterscheiden sich $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ und $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ nicht voneinander. Dementgegen weisen beide Verbindungen jedoch einen unterschiedlichen Natriumgehalt auf. Während für das Natriumphosphidosilicat eine Summenformel von $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ bestimmt wurde, konnte für das Arsenidosilicat mit $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ eine natriumreichere Summenformel bestimmt werden. Bei jeder Strukturverfeinerung wurden stets mehr Natriumpositionen bestimmt als in $Na_{23}Si_{37}P_{57}$. Betrachtet man die für $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ publizierten Einkristalldaten, stellt man fest, dass die Gütefaktoren ($R1_{all}$ = 0.0762 und $wR2_{all}$ = 0.1279) darauf hinweisen, dass Probleme mit der Strukturlösung bestehen. Eine Besonderheit des Arsenidosilicates ist das Vorkommen eines $SiSi_4$-Tetraeders im Inneren eines der Supertetraeder. Für die analoge Phosphorverbindung wurde dies nicht berichtet. Für $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ konnte eine spezifische Leitfähigkeit von σ_{spez} = $5.1 \cdot 10^{-8}$ Scm^{-1} bei 50 °C ermittelt werden. Die Aktivierungsenergie beträgt E_a = 0.50 eV. Vergleicht man die spezifische Leitfähigkeit mit der spezifischen Leitfähigkeit von $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ (σ_{spez} = $3.7 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} bei 25 °C), so stellt man fest, dass diese höher ist, als die des Arsenidosilicates. Auch die Aktivierungsenergie liegt mit E_a = 0.23 eV deutlich unter der des Arsenidosilicates. Gleicher Trend konnte bereits für die spezifischen Leitfähigkeiten der korrespondierenden Lithiumarsenido- und Lithiumphospidosilicate beobachtet werden.[57] Interessant wäre auch der Vergleich mit den korrespondierenden Arsenidogermanaten, da die Vertreter der Lithiumarsenidogermanate höhere Leitfähigkeiten aufweisen, als die korrespondierenden Posphido- und Arsenidosilicate. Die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen sollte das Ziel weiterer Arbeiten sein.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Strukturchemie und impedanzspektroskopischen Charakterisierung kristalliner Natriumverbindungen. Es konnten neue Verbindungen dargestellt und hinsichtlich ihrer ionenleitenden bzw. halbleitenden Eigenschaften charakterisiert werden. In dieser Arbeit wurden schichtbildende Natrium-Germanium-Arsenide, sowie kanalbildende Natrium-Germanium-Arsenide dargestellt und umfassend untersucht. Neben der Synthese der schichtartigen Germaniumarsenide wird in dieser Arbeit auch das schichtartige Natrium-Silicium-Arsenid $NaSi_3As_3$ vorgestellt, das bereits in den 1980er Jahren in der Literatur erwähnt, die entsprechenden Daten jedoch nicht publiziert wurden.[95] Des Weiteren konnten die zwei neuen Verbindungen Na_8GeAs_4 und Na_8SnAs_4 dargestellt werden, deren Strukturen isolierte *Tt*-As_4-Tetraeder (*Tt* = Sn, Ge) beinhalten. Außerdem gelang mit der Synthese von $NaSi_2As_3$ und $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ die Darstellung der ersten Vertreter der Natriumarsenidosilicate.

Zu Beginn dieser Arbeit wird über die Synthese dreier neuer, schichtartiger Natrium-Germanium-Arsenide berichtet. Dabei handelt es sich zum einen um die Verbindung $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), die in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) kristallisiert und deren Struktur aus GeAs-Schichten besteht, die durch Natriumatome separiert werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse, sowie die Quantifizierung der Zusammensetzung mittels quantitativer energiedispersiver Röntgenspektroskopie erwiesen sich zu Beginn, aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenzahl von Germanium und Arsen, als problematisch. Diese Problematik konnte unter Verwendung eines GeAs-Standards zumindest für die quantitative Bestimmung weitestgehend beseitigt werden. Neben $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) konnte auch die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) dargestellt und deren Struktur untersucht werden. $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) in einer schichtartigen Struktur bestehend aus GeAs-Schichten. In Analogie zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) sind auch in $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) die GeAs-Schichten durch Natriumatome räumlich voneinander getrennt. In $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) ist jedoch nur jede zweite Schicht durch Natriumatome getrennt. Neben den bereits erwähnten Verbindungen $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$) konnte die Struktur einer weiteren Schichtverbindung bestimmt werden. Die Verbindung $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) kristallisiert, wie die anderen Vertreter, in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) und besteht ebenfalls aus GeAs-Schichten, getrennt durch Natriumatome. Der strukturelle Unterschied zu den anderen vorgestellten Verbindungen liegt dabei in der Stapelfolge der GeAs-Schichten, da in $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) Schichtpakete aus je drei Ge-As-Schichten räumlich durch Natriumatome getrennt sind. Eine phasenreine Synthese der schichtartigen Natrium-Germanium-Arsenide war bis zum Ende dieser Arbeit nicht möglich und sollte das Ziel zukünftiger Arbeiten sein. Auch wären Leitfähigkeitsmessungen an diesen Verbindungen interessant, da vermutet wird, dass es sich bei dem einzigen literaturbekannten Vertreter $NaGe_6As_6$ um einen n-dotierten Halbleiter handelt.[85] Somit könnte es sich auch bei den in dieser Arbeit vorgestellten schichtartigen Natrium-Germanium-Arsenide um n-dotierten Halbleiter handeln.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer Natrium-Germanium-Arsenide, die zweidimensionale Kanäle ausbilden. Eine dieser Verbindungen ist $Na_2Ge_7As_7$. $Na_2Ge_7As_7$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58). Hauptstrukturmerkmal der Verbindung sind ausgeprägte Ringsysteme, die aus Fünfringen aufgebaut sind. Diese sind über verschiedene Verknüpfungsmuster wie beispielsweise eine Ge_2-Hantel miteinander verbunden. Die Ringsysteme breiten sich in *c*-Richtung aus und bilden so Kanäle aus, in deren Inneren die Natriumlagen lokalisiert sind. An $Na_2Ge_7As_7$ wurde eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt, die die Richtigkeit der Summenformel bekräftigt. Impedanzspektroskopische Untersuchungen belegen das halbleitende Verhalten von $Na_2Ge_7As_7$. Für die spezifische Leitfähigkeit wurde ein Wert von $\sigma_{spez} = 1.19 \cdot 10^{-5}$ Scm^{-1} bei 50°C ermittelt. Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von E_a = 0.45 eV bestimmt. Unter Zuhilfenahme von DFT Rechnungen konnte die hier präsentierte Strukturlösung festgelegt werden.

Neben $Na_2Ge_7As_7$ konnte noch ein weiteres Natrium-Germanium-Arsenid mit kanalbildender Struktur dargestellt und charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um die Verbindung $NaGe_3As_3$. $NaGe_3As_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36). Analog zu $Na_2Ge_7As_7$ ist auch das ausgedehnte Ringsystem in $NaGe_3As_3$ aus miteinander verbundenen Fünfringen aufgebaut. Das gebildete Ringsystem fällt jedoch kleiner aus als das von $Na_2Ge_7As_7$. Die gebildeten Kanäle breiten sich entlang der kristallographischen *a*-Richtung aus und die Natriumlagen sind im Inneren der Kanäle lokalisiert. Eine quantitative Bestimmung mittels EDX-Analyse bestärkt die Richtigkeit der verfeinerten Summenformel. Basierend auf den Ergebnissen der EDX-Analyse und der Einkristallröntgenstrukturdaten wurden Ausgangsmodelle für DFT-Rechnungen erstellt und Rechnungen bezüglich deren Stabilität durchgeführt. Anhand der Ergebnisse der DFT-Rechnungen, wurde das hier präsentierte Strukturmodell erarbeitet. Durch impedanzspektroskopische Untersuchungen konnte der halbleitende Charakter von $NaGe_3As_3$ ermittelt werden. Die spezifische Leitfähigkeit wurde mit $\sigma_{spez} = 5.15 \cdot 10^{-6}$ Scm^{-1} bei 50 °C bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt E_a = 0.63 eV.

Neben den Untersuchungen im System Na-Ge-As wurde auch die Synthese neuer Verbindungen im System Na-Si-As untersucht. Während der Untersuchungen gelang die Darstellung der Verbindung $NaSi_3As_3$. $NaSi_3As_3$ kristallisiert isotyp zu KSi_3As_3 in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55). Auch $NaSi_3As_3$ besitzt eine Schichtstruktur, bei der die einzelnen Schichten durch Natriumatome räumlich voneinander getrennt sind. Die Schichten selbst sind dabei, im Gegensatz zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$), $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) und $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$), nicht isotyp zum binären SiAs. Stattdessen sind die Schichten aus stark verzerrten, kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut, die jeweils das Koordinationspolyeder um eine Si_2-Hantel bilden. Leitfähigkeitsmessungen an $NaSi_3As_3$ zeigen, dass es sich bei $NaSi_3As_3$ um eine Verbindung mit ionenleitenden Eigenschaften handelt. Für die spezifische Leitfähigkeit bei 60 °C wurde ein Wert von $\sigma_{spez} = 2.1 \cdot 10^{-7}$ Scm^{-1} ermittelt. Die Aktivierungsenergie beträgt E_a = 0.60 eV.

Während den Untersuchungen im System Na-Ge-As konnte auch die Verbindung Na_8GeAs_4 dargestellt werden. Na_8GeAs_4 kristallisiert isotyp zu Na_8TiAs_4 in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Die Struktur von Na_8GeAs_4 konnte mittels Rietveldanalyse aus pulverdiffraktometrischen Daten und unter Zuhilfenahme des Strukturmodels von Na_8TiAs_4 gelöst und verfeinert werden. Die Struktur der Verbindung ist aus, durch Natriumatome isolierten, $GeAs_4$-Tetraedern aufgebaut. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen die halbleitenden Eigenschaften mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma_{spez} = 2.49 \cdot 10^{-2}\,Scm^{-1}$ bei 50 °C. Der korrespondierende Arrheniusplot zeigt drei Bereiche mit Aktivierungsenergien von E_{a1} = 0.10 eV, E_{a2} = 0.15 eV und E_{a3} = 0.01 eV. Nach erfolgreicher Synthese von Na_8GeAs_4 wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Substitution von Germanium durch Zinn untersucht. Es konnte so die zu Na_8GeAs_4 analoge Verbindung Na_8SnAs_4 dargestellt und charakterisiert werden. Die Struktur wurde ebenfalls anhand von Röntgenpulverdaten gelöst und verfeinert. Na_8SnAs_4 kristallisiert isotyp zu den Verbindungen Na_8GeAs_4 und Na_8TiAs_4 in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227). Leitfähigkeitsmessungen bestätigten Na_8SnAs_4 als Halbleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma_{spez} = 4.36 \cdot 10^{-4}\,Scm^{-1}$ bei 50 °C. Die Aktivierungsenergie beträgt E_a = 0.34 eV.

Neben $NaSi_3As_3$ konnten noch weitere Verbindungen im System Na-Si-As dargestellt werden, die zur Verbindungsklasse der Arsenidosilicate gezählt werden können. Eines der dargestellten Arsenidosilicate ist die Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$. $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) nahezu isotyp zum Phosphidosilicat $Na_{23}Si_{37}P_{57}$. Die beiden Strukturen bilden Supertetraeder aus, die zu interpenetrierenden Netzwerken verknüpft sind. Die Supertetraeder bestehen aus je 20 Tetraedern. Ein signifikanter Unterschied zu $Na_{23}Si_{37}P_{57}$ ist das Auftreten eines $SiSi_4$-Tetraeders im Inneren eines der Supertetraeder. Die spezifische Leitfähigkeit bei 50 °C beträgt $\sigma_{spez} = 5.1 \cdot 10^{-8}\,Scm^{-1}$ und für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von E_a = 0.60 eV ermittelt. Neben $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ konnte mit der Synthese von $NaSi_2As_3$ ein weiterer Vertreter der Arsenidosilicate dargestellt werden. $NaSi_2As_3$ kristallisiert isotyp zum korrespondierenden Phospidosilicat $NaSi_2P_3$ in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88). Wie bereits bei $Na_{25}Si_{39}As_{55}$ ist die Struktur von $NaSi_2As_3$ ebenfalls aus Supertetraedern aufgebaut, die zu interpenetrierenden Netzwerken verknüpft sind. Die Supertetraeder in $NaSi_2As_3$ sind dabei aus 20 bzw. 35 Tetraedern aufgebaut. Eine phasenreine Synthese war bis zum Ende dieser Arbeit nicht möglich. Da das korrespondierende Phosphidosilicat neben der Tieftemperaturphase auch eine Hochtemperaturphase aufweist, könnte dies auch beim korrespondierenden Arsenidosilicat der Fall sein. $NaSi_2P_3$ zeigt außerdem die höchste Ionenleitfähigkeit der Natriumphosphidosilicate. Daher wäre es interessant zu sehen, wie sich $NaSi_2As_3$ diesbezüglich verhält. Auch sollte es das Ziel zukünftiger Arbeiten sein, die zu den übrigen Natriumphospidosilicaten analogen Arsenidosilicate darzustellen und zu charakterisieren.

10. Literaturverzeichnis

[1] Y. Wang, X. Wang, R. Yu, X. Zhang, M. Chen, K. Tang, Y. Huang, *J. Alloys Compd.* **2019**, *780*, 170.

[2] Y. Nishi, in *Lithium-Ion Batteries* (Ed.: G. Pistoia), Elsevier, Amsterdam, **2014**, p. 21.

[3] Y.-S. Hu, Y. Lu, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2689.

[4] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1016.

[5] K. Zaghib, A. Mauger, H. Groult, J. B. Goodenough, C. M. Julien, *Materials* **2013**, *6*, 1028.

[6] J. B. Goodenough, H. Gao, *Science China Chemistry* **2019**.

[7] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10403.

[8] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783.

[9] R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 365.

[10] F. R. Gamble, A. H. Thompson, *Solid State Commun.* **1978**, *27*, 379-382.

[11] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, *192*, 1126.

[12] M. S. Whittingham, R. R. Chianelli, *Journal of Chemical Education* **1980**, *57*, 569.

[13] J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal, *Solid State Ionics* **1990**, *44*, 87.

[14] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 461.

[15] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L147-L150.

[16] D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, *Russ. J. Electrochem.* **2001**, *37*, 1227.

[17] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6652.

[18] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 214.

[19] P. Vassilaras, D.-H. Kwon, S. T. Dacek, T. Shi, D.-H. Seo, G. Ceder, J. C. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4596.

[20] I. Saadoune, M. Menetrier, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2505.

[21] I. Saadoune, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 193.

[22] M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3362.

[23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.

[24] N. V. Kosova, O. A. Podgornova, *Chimica Techno Acta* **2015**, *2*, 17.

[25] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 41.

[26] R. Ruffo, R. A. Huggins, C. M. Mari, M. Piana, W. Weppner, *Ionics* **2005**, *11*, 213.

[27] M. Herstedt, M. Stjerndahl, A. Nyten, T. Gustafsson, H. Rensmo, H. Siegbahn, N. Ravet, M. Armand, J. O. Thomas, K. Edstrom, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A202-A206.

[28] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 269.

[29] H. Huang, S. C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A170-A172.

[30] Z. Xin-wen, Z. Dan, W. Li-na, L. Qiao-yun, Z. Hong-xing, Z. Ke-li, *Wuhan University Journal of Natural Sciences* **2005**, *10*, 909.

[31] D. Buchholz, A. Moretti, R. Kloepsch, S. Nowak, V. Siozios, M. Winter, S. Passerini, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 142.

[32] A. F. Holleman, Wiberg E., Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter.

[33] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3431.

[34] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947.

[35] D. S. Tchitchekova, D. Monti, P. Johansson, F. Barde, A. Randon-Vitanova, M. R. Palacein, A. Ponrouch, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1384-A1392.

[36] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir* **2009**, *25*, 12766.

[37] Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8948.

[38] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5884.

[39] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3529.

[40] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 710.

[41] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636.

[42] C.-H. Dustmann, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 85.

[43] G. Li, X. Lu, J. Y. Kim, J. P. Lemmon, V. L. Sprenkle, *J. Power Sources* **2014**, *249*, 414.

[44] X. Lu, J. P. Lemmon, V. Sprenkle, Z. Yang, *JOM* **2010**, *62*, 31.

[45] J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, R. Holze, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 31.

[46] Y. Takeda, J. Akagi, A. Edagawa, M. Inagaki, S. Naka, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1167.

[47] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 165.

[48] A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 323.

[49] R. Stoyanova, D. Carlier, M. Sendova-Vassileva, M. Yoncheva, E. Zhecheva, D. Nihtianova, C. Delmas, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1372.

[50] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1307-A1312.

[51] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa, I. Nakai, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6211.

[52] T. Zhu, X. Dong, Y. Liu, Y.-G. Wang, C. Wang, Y.-Y. Xia, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 5263.

[53] Q. Ma, C.-L. Tsai, X.-K. Wei, M. Heggen, F. Tietz, J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7766.

[54] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203.

[55] L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. v. Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17635.

[56] A. Haffner, A.-K. Hatz, I. Moudrakovski, B. V. Lotsch, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6263.

[57] C. De-Giorgi, *Dissertation, Universität Regensburg,* **2019**.

[58] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 333.

[59] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 558.

[60] C. F. Burmeister, A. Kwade, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7660-7667.

[61] *Fritsch PULVERISETTE 7 premium line Usermanual*, *https://www.fritsch.de/probenaufbereitung/mahlen/planetenmuehlen/details/produkt/pulverisette-7-premium-line/downloads/*.

[62] A. Stolle, T. Szuppa, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2317.

[63] P. Ramrao Patil, K. P. Ravindranathan Kartha, *Green Chem.* **2009**, *11*, 953.

[64] R.-c. Xu, X.-h. Xia, X.-l. Wang, Y. Xia, J.-p. Tu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2829.

[65] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 265.

[66] STOE-WinXPOW*, Vol. Version 3.0.2.5*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.

[67] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 345.

[68] MATCH!, Vers. 3.8.0.137 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.

[69] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.

[70] CrysAlis-Pro*, Vol. Version 1.171.40.14a*, Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.

[71] Diamond, 4.6.2 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2020**.

[72] Endeavour*, Vol. Version 1.7g*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.

[73] Zahner-Meßtechnik-GmbH-&-Co.-KG*, Vol. Vers. Z.3.03*, Thales Flink, Kronach, **2015**.

[74] S. Huber, *Dissertation, Universität Regensburg,* **2015**.

[75] E. Freudenthaler, Dissertation, Universität Siegen **1997**.

[76] ZEISS-SmartSEM, Vers. 6.05 ed., **2018**.

[77] BRUKER-Quantax-Esprit, Vers. 2.1.2.17832 ed., **2018**.

[78] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phy. Rev. B* **1999**, *59*, 1743-1757.

[79] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[80] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.

[81] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.

[82] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[83] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Com. Chem.* **2011**, *32*, 1456.

[84] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105.

[85] M. Khatun, A. Mar, *Z. Naturforsch. B,* **2016**, *71*, 375.

[86] L. Poth, K. G. Weil, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1992**, *96*, 1621-1626.

[87] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 65.

[88] J. Mark, M. P. Hanrahan, K. E. Woo, S. Lee, A. J. Rossini, K. Kovnir, *Chem. Eur. J* **2019**, *25*, 6392.

[89] M. Khatun, S. Stoyko, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2016**, *238*, 229.

[90] B. Eisenmann, J. Klein, *Journal of the Less Common Metals* **1991**, *175*, 109.

[91] A. R. Eulenstein, D. Bogdanovski, H. Reinhardt, V. Miß, B. Roling, N. Hampp, R. Dronskowski, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8839.

[92] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 92.

[93] T. Wadsten, *Chem. Scr.* **1975**, *8*, 63.

[94] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, L.-Voss-Verlag, Leipzig, **1934**.

[95] W. M. Hurng, J. D. Corbett, S. L. Wang, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2392.

[96] J. H. Bryden, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 167.

[97] J. Mark, M. P. Hanrahan, K. E. Woo, S. Lee, A. J. Rossini, K. Kovnir, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6392.

[98] M. Q. Arguilla, J. Katoch, K. Krymowski, N. D. Cultrara, J. Xu, X. Xi, A. Hanks, S. Jiang, R. D. Ross, R. J. Koch, S. Ulstrup, A. Bostwick, C. Jozwiak, D. W. McComb, E.

Rotenberg, J. Shan, W. Windl, R. K. Kawakami, J. E. Goldberger, *ACS Nano* **2016**, *10*, 9500.

[99] L. Zhou, Y. Guo, J. Zhao, *Physica E* **2018**, *95*, 149.

[100] S. Lee, B. Owens-Baird, K. Kovnir, *J. Solid State Chem.* **2019**, *276*, 361.

[101] B. Mortazavi, M. Shahrokhi, G. Cuniberti, X. Zhuang, *Coatings* **2019**, *9*, 522.

[102] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 213.

[103] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 267.

[104] W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4177.

[105] J. Wolf, D. Weber, H. G. Von Schnering, *Z. Naturforsch. B,* **1986**, *41*, 731.

[106] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 273.

[107] T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 1232.

[108] T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 593.

[109] R. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.

[110] H. Wan, J. P. Mwizerwa, F. Han, W. Weng, J. Yang, C. Wang, X. Yao, *Nano Energy* **2019**, *66*, 104109.

[111] H. Nguyen, A. Banerjee, X. Wang, D. Tan, E. A. Wu, J.-M. Doux, R. Stephens, G. Verbist, Y. S. Meng, *J. Power Sources* **2019**, *435*, 126623.

[112] C. K. Moon, H.-J. Lee, K. H. Park, H. Kwak, J. W. Heo, K. Choi, H. Yang, M.-S. Kim, S.-T. Hong, J. H. Lee, Y. S. Jung, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2504.

[113] J. Zemann, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 863.

[114] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen, G. Will, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 233.

[115] V. I. Voronin, Y. S. Ponosov, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, S. N. Bushmeleva, A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, E. I. Burmakin, G. S. Shekhtman, E. G. Vovkotrub, *Inorg. Mater.* **2006**, *42*, 908.

[116] V. I. Voronin, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, D. V. Sheptyakov, B. N. Goshchitskii, E. I. Burmakin, S. S. Stroev, G. S. Shekhtman, *Inorg. Mater.* **2008**, *44*, 646.

[117] M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *8*, 2795.

[118] I. Abrahams, P. G. Bruce, W. I. F. David, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 243.

[119] F. Emmerling, M. Idilbi, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B,* **2002**, *57*, 599.

[120] C. Hirschle, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1305.

[121] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1887.

[122] M. Jansen, U. Henseler, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 110.

[123] H. Schaefer, G. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B,* **1965**, *20*, 811.

[124] L.-B. Wu, F.-Q. Huang, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 122.

[125] C. Pompe, *Dissertation, Universität Regensburg,* **2016**.

[126] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 2378.

[127] H. A. Graf, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 67.

[128] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 636.

[129] W. W. So, B. R. Martin, P. K. Dorhout, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 302.

[130] L. Zhang, K. Yang, J. Mi, L. Lu, L. Zhao, L. Wang, Y. Li, H. Zeng, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1501294.

[131] B. C. Chan, P. L. Feng, Z. Hulvey, P. K. Dorhout, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 11.

[132] J. M. Knaust, P. K. Dorhout, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 217.

[133] P. W. Menezes, T. F. Faessler, *Z. Naturforsch. B,* **2012**, *67*, 651.

[134] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Z. Naturforsch. B,* **1996**, *51*, 32.

[135] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B,* **1989**, *44*, 249.

[136] M. Wachhold, S. Sheldrick William, *Z. Naturforsch. B,* **1996**, *51*, 32.

[137] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Naturforsch. B,* **1988**, *43*, 69.

[138] J. Stuhrmann, A. Adam, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch. B,* **1993**, *48*, 898.

[139] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Naturforsch. B,* **1988**, *43*, 1156.

[140] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 74.

[141] H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. v. Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6440.

[142] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schaefer, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 95.

[143] J. Nuss, W. Hönle, K. Peters, H. G. V. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1879.

[144] F. Wegner, *Masterarbeit, Universität Regensburg,* **2019**.

[145] F. Liebau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1733.

[146] M. Woike, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 312.

[147] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.

[148] A. J. Moulson, *J. Mater. Chem.* **1979**, *14*, 1017.

[149] K. Komeya, F. Noda, *Toshiba Rev.* **1974**, *92*, 13.

[150] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.

[151] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.

[152] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.

[153] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183.

[154] J. Lang, J. P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, *7*, 121.

[155] J. Haeusler, R. Niklaus, J. Minar, W. Schnick, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 1686.

[156] J. David, J. P. Charlot, J. Lang, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, *11*, 405.

[157] H. Jacobs, H. Mengis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 45.

[158] J. Guyader, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Jacquet, G. Roult, *J. Solid State Chem.* **1984**, *54*, 251.

[159] A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13783.

[160] H. Eickhoff, L. Toffoletti, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6688.

[161] H. Eickhoff, C. Sedlmeier, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 95.

[162] A. Haffner, A.-K. Hatz, C. Hoch, B. V. Lotsch, D. Johrendt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 617.

[163] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B,* **1985**, *40*, 886.

[164] K. Feng, W. Yin, R. He, Z. Lin, S. Jin, J. Yao, P. Fu, Y. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 484.

[165] K. Feng, L. Kang, W. Yin, W. Hao, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, *J. Solid State Chem.* **2013**, *205*, 129.

[166] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B,* **1984**, *39*, 736.

[167] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 263.

[168] J. Mark, K. Lee, M. Marple, S. J. Lee, S. Sen, K. Kovnir, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**.

[169] M. E. Straumanis, P. Borgeaud, W. J. James, *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 1382-1384.

[170] K. e. al., *Dokl. Phys. Chem.* **1969**, *186*, 423.

11. Anhang

11.1 Anhang zu $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$)

Tabelle 40. Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/Å^2$ von $Na_{0.5}GeAs$ ($Na_3Ge_6As_6$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0.040(2)	0.017(2)	0.019(2)	0	0.008(2)	0
Na2	0.041(3)	0.047(5)	0.042(3)	0	0.012(3)	0
Ge1	0.0152(5)	0.0093(6)	0.0151(5)	0	-0.0035(5)	0
Ge2	0.0217(6)	0.0129(7)	0.0277(6)	0	-0.0019(4)	0
Ge3	0.0265(6)	0.0136(6)	0.0214(5)	0	0.0010(4)	0
As1	0.0185(5)	0.0115(6)	0.0180(5)	0	0.0016(4)	0
As2	0.0163(5)	0.0113(6)	0.0160(5)	0	0.0037(4)	0
As3	0.0178(5)	0.0095(6)	0.0177(5)	0	0.0049(4)	0

11.2 Anhang zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$)

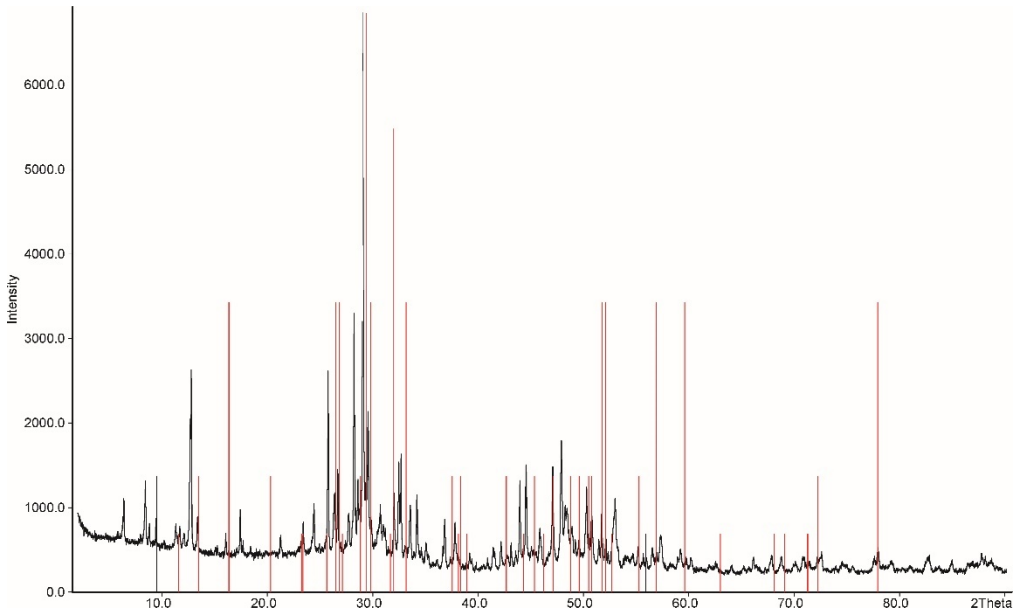


Abbildung 94. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$) mit eingezeichneten Reflexlagen von GeAs (PDF2:[44-1126]).[93]

Tabelle 41. Reflexliste der Verbindung $Na_{0.169}Ge_3As_3$.

```
Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 42

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0354 ( refineable )

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

Initial cell parameters :
Cell_A     : 22.0700
Cell_B     : 3.7926
```

```
Cell_C     : 15.2310
Cell_Beta  : 115.017

Refined cell parameters :
Cell_A     : 22.070(5)
Cell_B     : 3.7926(12)
Cell_C     : 15.231(5)
Cell_Beta  : 115.017(14)
Cell_Volume: 1155.2(6)

Number of single indexed lines : 29
Number of unindexed lines      : 0

2Theta zeropoint : -0.035(6)

Final 2Theta window : 0.0400
```

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.397	0	0	1	6.399	-0.0013	10.5	13.8049	13.8020
2	8.451	-2	0	1	8.438	0.0127	13.8	10.4543	10.4700
3	8.832	2	0	0	8.836	-0.0040	4.7	10.0041	9.9995
4	12.816	0	0	2	12.818	-0.0013	38.3	6.9017	6.9010
5	16.084	-4	0	1	16.087	-0.0027	4.8	5.5060	5.5051
6	17.465	-2	0	3	17.469	-0.0033	10.2	5.0736	5.0727
7	17.731	4	0	0	17.725	0.0059	3.4	4.9981	4.9998
8	21.297	4	0	1	21.290	0.0070	3.9	4.1686	4.1699
9	23.432	-2	0	4	23.430	0.0020	4.8	3.7934	3.7938
10	24.242	-1	1	1	24.226	0.0163	2.0	3.6684	3.6709
		-6	0	2	24.231	0.0117			3.6702
11	24.447	2	0	3	24.460	-0.0131	9.1	3.6381	3.6362
12	25.795	0	0	4	25.799	-0.0037	36.2	3.4510	3.4505
13	26.396	-3	1	1	26.431	-0.0354	11.5	3.3738	3.3694
14	26.724	6	0	0	26.724	0.0001	16.2	3.3332	3.3332
15	28.268	-6	0	4	28.264	0.0040	43.6	3.1546	3.1550
16	29.113	3	1	1	29.114	-0.0010	100.0	3.0648	3.0647
17	29.593	-4	0	5	29.598	-0.0059	21.3	3.0163	3.0157
		-1	1	3	29.615	-0.0221			3.0141
18	29.874	-3	1	3	29.836	0.0377	4.2	2.9885	2.9922
19	32.050	1	1	3	32.054	-0.0038	12.1	2.7904	2.7901
20	32.505	-8	0	2	32.503	0.0026	17.3	2.7523	2.7525
		5	1	0	32.508	-0.0027			2.7521
21	32.719	-8	0	3	32.721	-0.0023	18.5	2.7348	2.7346
22	33.589	-8	0	1	33.595	-0.0061	10.4	2.6659	2.6655
23	34.231	-8	0	4	34.230	0.0015	11.9	2.6174	2.6175
24	36.690	3	1	3	36.679	0.0114	3.4	2.4474	2.4482
25	36.864	1	1	4	36.840	0.0236	9.2	2.4363	2.4378
		-6	0	6	36.887	-0.0231			2.4348
		-8	0	5	36.888	-0.0238			2.4348
26	37.847	-3	1	5	37.853	-0.0055	7.6	2.3752	2.3749
27	39.247	8	0	1	39.214	0.0329	2.2	2.2937	2.2955
		-7	1	4	39.263	-0.0162			2.2927
28	41.479	-4	0	7	41.489	-0.0098	3.7	2.1753	2.1748
		-10	0	4	41.491	-0.0117			2.1747
29	41.629	3	1	4	41.627	0.0017	2.4	2.1678	2.1678
30	42.216	-6	0	7	42.213	0.0027	5.0	2.1390	2.1391
		1	1	5	42.217	-0.0012			2.1389
		7	1	1	42.232	-0.0166			2.1382
31	43.167	-10	0	5	43.167	-0.0005	4.2	2.0940	2.0940
32	44.003	-9	1	3	44.006	-0.0032	15.7	2.0562	2.0560
33	44.590	-1	1	6	44.596	-0.0062	18.0	2.0305	2.0302
34	45.887	7	1	2	45.870	0.0162	5.9	1.9760	1.9767
35	47.117	3	1	5	47.117	0.0006	18.1	1.9273	1.9273
36	47.936	-4	0	8	47.919	0.0174	22.3	1.8962	1.8969
		0	2	0	47.935	0.0013			1.8963
37	50.334	9	1	1	50.342	-0.0074	11.8	1.8114	1.8111
38	50.579	-12	0	5	50.567	0.0111	2.4	1.8032	1.8036
		-12	0	2	50.573	0.0052			1.8034
		-1	1	7	50.600	-0.0217			1.8025
39	51.499	4	2	0	51.501	-0.0014	3.6	1.7731	1.7730
		-11	1	3	51.508	-0.0087			1.7728
40	51.766	-11	1	4	51.772	-0.0062	8.7	1.7646	1.7644
		2	2	2	51.783	-0.0170			1.7640
41	52.151	0	2	3	52.127	0.0239	4.0	1.7525	1.7532
		-11	1	2	52.153	-0.0020			1.7524
42	53.039	4	2	1	53.006	0.0326	11.2	1.7252	1.7262
		0	0	8	53.037	0.0019			1.7253
		3	1	6	53.053	-0.0146			1.7248

```
                -9   1   7    53.059   -0.0207                    1.7246

  Average delta(2Theta) = 0.007
  Maximum delta(2Theta) = 0.038 ( peak 18 ) = 5.5 * average

  Figure of Merit F(30) = 43.0 ( 0.008, 88 )

  Durbin-Watson serial correlation = 2.124 ( not significant )

  Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.3872e-005
```

Tabelle 42. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $Na_{0.056}GeAs$-*mC50* ($Na_{0.169}Ge_3As_3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0126(5)	0.0170(6)	0.0251(6)	0	0.0078(4)	0
As2	0.0122(5)	0.0184(7)	0.0287(6)	0	0.0082(4)	0
As3	0.0122(5)	0.0183(7)	0.0265(6)	0	0.0095(4)	0
As4	0.0122(5)	0.0177(7)	0.0274(6)	0	0.0091(4)	0
As5	0.0135(5)	0.0183(7)	0.0278(6)	0	0.0102(4)	0
As6	0.0140(5)	0.0176(7)	0.0327(7)	0	0.0110(5)	0
Ge1	0.0104(5)	0.0170(7)	0.0289(7)	0	0.0097(5)	0
Ge2	0.0105(5)	0.0167(7)	0.0297(7)	0	0.0098(5)	0
Ge3	0.0105(5)	0.0166(7)	0.0280(7)	0	0.0089(5)	0
Ge4	0.0112(5)	0.0184(7)	0.0282(7)	0	0.0082(5)	0
Ge5	0.0115(5)	0.0175(7)	0.0279(7)	0	0.0096(5)	0
Ge6	0.0125(5)	0.0168(7)	0.0282(7)	0	0.0096(5)	0
Na1	0.056(8)	0.041(8)	0.026(6)	0	0.029(5)	0

11.3 Anhang zu $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$)

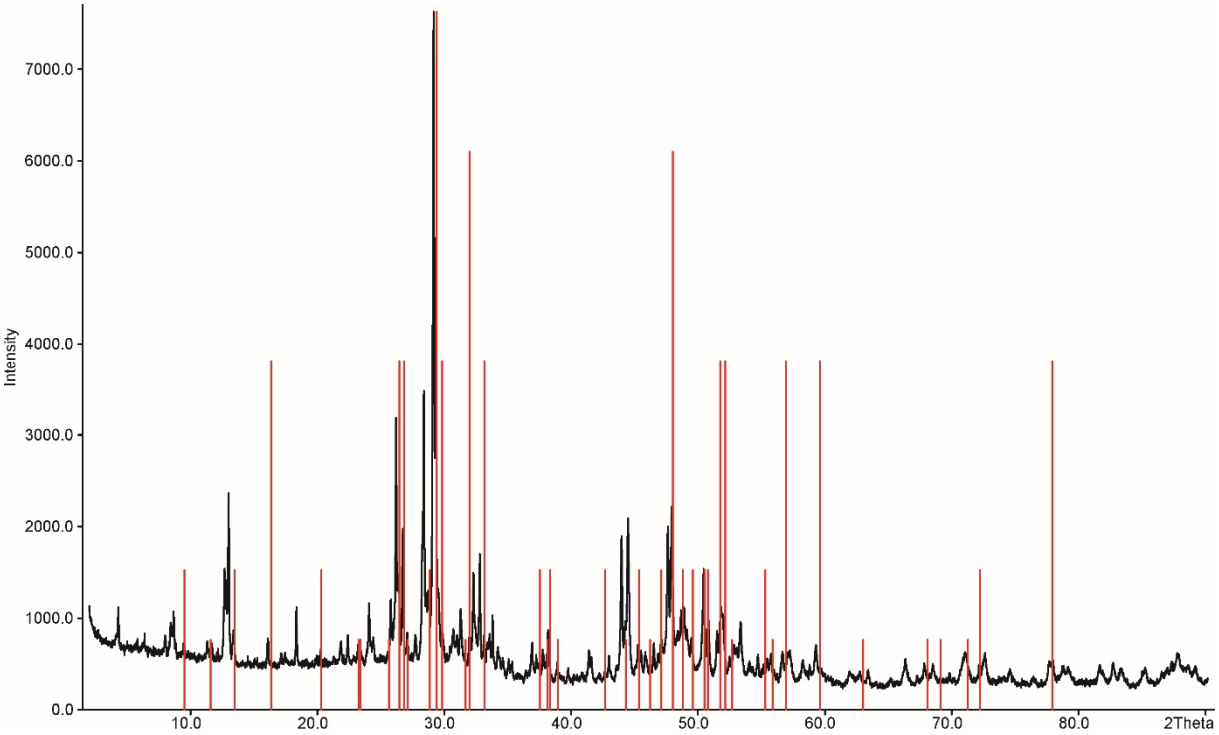


Abbildung 95. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$) mit eingezeichneten Reflexlagen von GeAs (PDF2:[44-1126]).[93]

Tabelle 43. Reflexliste der Verbindung $Na_{0.5}Ge_9As_9$.

```
 Wavelength : 1.540598

  Number of accepted peaks : 43

  2Theta window : 0.030

  2Theta zeropoint : -0.0514 ( refineable )

  Symmetry   : Monoclinic_B C

  Initial cell parameters :
  Cell_A     : 22.0740
  Cell_B     : 3.7895
  Cell_C     : 22.1820
  Cell_Beta  : 113.369

  Refined cell parameters :
  Cell_A     : 22.074(4)
  Cell_B     : 3.7895(12)
  Cell_C     : 22.182(4)
  Cell_Beta  : 113.369(11)
  Cell_Volume: 1703.4(8)

  Number of single indexed lines : 31
  Number of unindexed lines      : 0

  2Theta zeropoint : -0.051(5)
```

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	4.336	0	0	1	4.336	0.0002	5.8	20.3616	20.3626
2	8.039	-2	0	1	8.052	-0.0136	2.4	10.9895	10.9710
3	8.704	0	0	2	8.678	0.0259	5.7	10.1511	10.1813
		2	0	0	8.721	-0.0167			10.1317
4	9.550	-2	0	2	9.558	-0.0083	3.3	9.2537	9.2457
5	13.041	0	0	3	13.033	0.0082	17.2	6.7833	6.7875
6	16.138	-4	0	2	16.145	-0.0069	4.4	5.4879	5.4855
7	17.165	-4	0	3	17.181	-0.0161	0.6	5.1618	5.1570
8	18.388	2	0	3	18.379	0.0093	9.1	4.8209	4.8234
9	21.886	-4	0	5	21.900	-0.0140	3.4	4.0578	4.0553
10	22.433	2	0	4	22.423	0.0099	4.6	3.9601	3.9618
11	24.117	-2	0	6	24.107	0.0101	7.6	3.6872	3.6887
12	26.247	0	0	6	26.238	0.0091	28.8	3.3926	3.3938
13	26.766	-6	0	5	26.766	-0.0001	20.5	3.3280	3.3280
14	28.430	6	0	1	28.430	0.0006	36.2	3.1369	3.1369
15	29.205	-3	1	4	29.198	0.0072	100.0	3.0553	3.0561
16	29.376	4	0	4	29.371	0.0050	25.0	3.0379	3.0385
17	31.341	-1	1	5	31.314	0.0268	7.3	2.8518	2.8542
		-3	1	5	31.348	-0.0068			2.8512
18	32.343	5	1	0	32.316	0.0269	11.2	2.7657	2.7680
		3	1	3	32.322	0.0215			2.7675
		-5	1	4	32.334	0.0096			2.7665
19	32.850	-8	0	2	32.851	-0.0009	16.8	2.7242	2.7242
20	33.429	-8	0	5	33.411	0.0179	2.4	2.6784	2.6797
21	33.854	-5	1	5	33.840	0.0142	7.5	2.6457	2.6468
		-8	0	1	33.858	-0.0038			2.6454
22	36.956	-3	1	7	36.963	-0.0073	5.1	2.4304	2.4300
23	37.299	6	0	4	37.307	-0.0080	2.4	2.4089	2.4084
24	37.804	-1	1	7	37.796	0.0088	3.2	2.3778	2.3783
25	38.226	3	1	5	38.226	0.0001	7.1	2.3525	2.3525
26	41.596	-2	0	10	41.594	0.0019	3.2	2.1694	2.1695
27	43.036	-10	0	1	43.035	0.0016	3.4	2.1001	2.1001
28	44.018	-9	1	3	44.019	-0.0014	22.0	2.0555	2.0554
29	44.528	1	1	8	44.517	0.0108	25.4	2.0331	2.0336
		-9	1	2	44.530	-0.0027			2.0330
30	45.299	-9	1	6	45.297	0.0019	3.3	2.0003	2.0004
		3	1	7	45.316	-0.0171			1.9996
		-1	1	9	45.318	-0.0186			1.9995
31	45.897	8	0	4	45.875	0.0217	2.6	1.9756	1.9765
32	46.561	-7	1	9	46.555	0.0061	3.5	1.9490	1.9492
33	46.895	9	1	0	46.901	-0.0065	1.3	1.9359	1.9356
34	47.671	5	1	6	47.652	0.0185	19.7	1.9062	1.9068
		-3	1	10	47.655	0.0157			1.9067
35	47.984	-8	0	11	47.972	0.0124	24.7	1.8944	1.8949
		0	2	0	47.975	0.0086			1.8948
36	48.712	6	0	7	48.709	0.0028	4.8	1.8678	1.8679
		9	1	1	48.710	0.0012			1.8679
		-2	2	1	48.731	-0.0197			1.8671
37	48.957	2	0	10	48.959	-0.0016	5.0	1.8590	1.8590
38	49.519	-7	1	10	49.515	0.0041	3.8	1.8392	1.8394
		-12	0	5	49.522	-0.0024			1.8392
39	50.497	-9	1	9	50.488	0.0092	15.9	1.8059	1.8062
40	50.851	-2	0	12	50.872	-0.0208	8.3	1.7942	1.7935
41	51.551	-8	0	12	51.543	0.0080	5.3	1.7714	1.7717
		-11	1	5	51.568	-0.0163			1.7709
42	51.910	-11	1	3	51.889	0.0216	10.1	1.7600	1.7607

```
                10   0   3    51.919   -0.0083                    1.7597
 43    53.402     9   1   3    53.423   -0.0211     6.8   1.7143   1.7137

 Average delta(2Theta) = 0.008
 Maximum delta(2Theta) = 0.022 ( peak 31 ) = 2.7 * average

 Figure of Merit F(30) = 28.3 ( 0.007, 153 )

 Durbin-Watson serial correlation = 1.957 ( not significant )

 Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 8.4598e-005
```

Tabelle 44. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $Na_{0.056}GeAs$-*mC74* ($Na_{0.5}Ge_9As_9$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0.065(12)	0.071(12)	0.080(14)	0	0.017(11)	0
Ge1	0.0005(9)	0.0013(8)	0.0080(9)	0	0.0024(7)	0
Ge2	0.0044(9)	0.0037(9)	0.0171(10)	0	0.0055(8)	0
Ge3	0.0043(9)	0.0022(9)	0.0137(9)	0	0.0061(8)	0
Ge4	0.0050(9)	0.0015(8)	0.0117(9)	0	0.0051(8)	0
Ge5	0.0064(9)	0.0030(9)	0.0168(10)	0	0.0063(8)	0
Ge6	0.0031(9)	0.0016(8)	0.0085(9)	0	0.0041(8)	0
Ge7	0.0031(9)	0.0013(8)	0.0090(9)	0	0.0048(8)	0
Ge8	0.0022(9)	0.0023(8)	0.0136(9)	0	0.0039(8)	0
Ge9	0.0069(10)	0.0043(9)	0.0162(10)	0	0.0080(8)	0
As1	0.0063(10)	0.0023(9)	0.0126(9)	0	0.0064(8)	0
As2	0.0057(10)	0.0027(9)	0.0151(10)	0	0.0069(8)	0
As3	0.0032(9)	0.0009(9)	0.0105(9)	0	0.0056(8)	0
As4	0.0026(9)	0.0011(8)	0.0090(9)	0	0.0049(8)	0
As5	0.0046(10)	0.0035(9)	0.0127(10)	0	0.0049(8)	0
As6	0.0048(10)	0.0022(9)	0.0153(10)	0	0.0074(8)	0
As7	0.0020(9)	0.0008(9)	0.0091(9)	0	0.0044(7)	0
As8	0.0109(11)	0.0036(9)	0.0160(10)	0	0.0099(9)	0
As9	0.0057(10)	0.0021(9)	0.0133(10)	0	0.0061(8)	0

11.4 Anhang zu $Na_2Ge_7As_7$

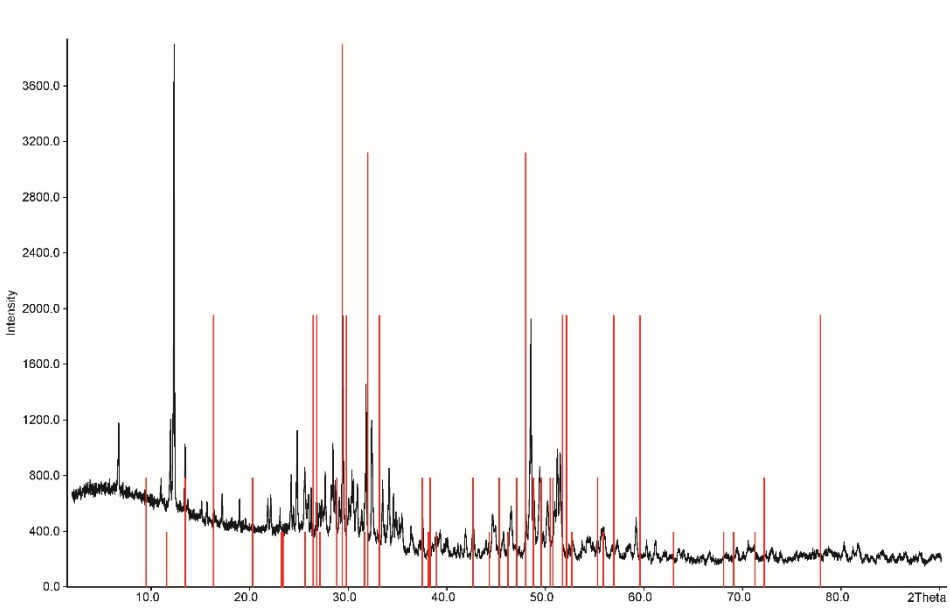


Abbildung 96. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $Na_2Ge_7As_7$ mit eingezeichneten Reflexlagen von GeAs (PDF2:[44-1126]).[93]

Tabelle 45. Reflexliste der Verbindung $Na_2Ge_7As_7$.

```
 Wavelength : 1.540598

  Number of accepted peaks : 87

  2Theta window : 0.060

  2Theta zeropoint : 0.0037 ( refineable )

  Symmetry   : Orthorhombic P
  Spacegroup : P n n m   ( No. 58 )

  Initial cell parameters :
  Cell_A     : 28.6360
  Cell_B     : 14.8200
  Cell_C     : 3.7487

  Refined cell parameters :
  Cell_A     : 28.636(7)
  Cell_B     : 14.820(4)
  Cell_C     : 3.7487(8)
  Cell_Volume: 1590.9(9)

  Number of single indexed lines : 44
  Number of unindexed lines      : 0

  2Theta zeropoint : 0.004(6)

  Final 2Theta window : 0.0600
```

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.705	1	1	0	6.710	-0.0058	18.1	13.1731	13.1617
2	11.002	3	1	0	11.016	-0.0145	4.5	8.0354	8.0249
3	11.959	0	2	0	11.934	0.0251	19.1	7.3943	7.4099
4	12.327	1	2	0	12.329	-0.0018	100.0	7.1746	7.1736
		4	0	0	12.354	-0.0269			7.1591
5	13.438	2	2	0	13.444	-0.0057	13.9	6.5836	6.5808
6	13.734	4	1	0	13.726	0.0086	2.2	6.4423	6.4463
7	15.115	3	2	0	15.124	-0.0096	2.1	5.8570	5.8533
8	17.201	4	2	0	17.209	-0.0081	6.1	5.1510	5.1486
9	18.978	2	3	0	18.989	-0.0111	6.0	4.6725	4.6698
10	19.577	6	1	0	19.524	0.0525	1.6	4.5309	4.5429
		5	2	0	19.574	0.0025			4.5315
11	21.836	4	3	0	21.842	-0.0059	5.8	4.0670	4.0659

12	22.132	6	2	0	22.136	-0.0046	6.5	4.0133	4.0124
13	24.197	1	4	0	24.203	-0.0059	9.3	3.6752	3.6743
14	24.810	2	4	0	24.803	0.0068	18.5	3.5858	3.5868
		7	2	0	24.841	-0.0315			3.5814
		8	0	0	24.854	-0.0442			3.5795
15	25.592	8	1	0	25.581	0.0115	10.8	3.4779	3.4795
16	25.930	6	3	0	25.937	-0.0076	6.0	3.4334	3.4324
17	26.811	1	2	1	26.812	-0.0008	9.0	3.3225	3.3224
18	27.087	4	4	0	27.078	0.0098	4.5	3.2893	3.2904
19	27.301	2	2	1	27.358	-0.0569	2.9	3.2640	3.2573
20	27.657	8	2	0	27.654	0.0035	8.5	3.2228	3.2232
21	28.296	3	2	1	28.247	0.0489	7.6	3.1515	3.1568
		7	3	0	28.302	-0.0065			3.1508
22	28.439	5	0	1	28.433	0.0062	13.7	3.1359	3.1366
23	28.673	9	1	0	28.672	0.0010	8.6	3.1108	3.1109
		5	4	0	28.674	-0.0003			3.1108
24	29.091	5	1	1	29.076	0.0151	5.8	3.0671	3.0686
25	29.449	4	2	1	29.450	-0.0007	37.1	3.0306	3.0305
26	30.058	1	3	1	30.063	-0.0047	4.7	2.9706	2.9701
27	30.919	6	1	1	30.901	0.0179	8.7	2.8898	2.8914
		5	2	1	30.934	-0.0146			2.8885
28	31.358	3	3	1	31.362	-0.0038	4.1	2.8504	2.8500
29	31.802	10	1	0	31.801	0.0012	24.8	2.8115	2.8116
30	32.382	7	0	1	32.366	0.0154	21.4	2.7625	2.7638
31	33.481	9	3	0	33.473	0.0086	9.6	2.6743	2.6750
		10	2	0	33.522	-0.0411			2.6711
32	34.145	1	4	1	34.142	0.0032	13.2	2.6238	2.6240
33	34.586	2	4	1	34.582	0.0032	9.0	2.5914	2.5916
		7	2	1	34.611	-0.0251			2.5896
34	34.828	8	4	0	34.822	0.0061	5.5	2.5739	2.5743
35	34.973	11	1	0	34.966	0.0070	3.9	2.5635	2.5640
36	35.164	8	1	1	35.161	0.0022	3.8	2.5501	2.5503
37	35.442	6	3	1	35.430	0.0123	5.5	2.5307	2.5315
38	36.356	4	4	1	36.298	0.0574	3.1	2.4692	2.4729
		0	6	0	36.344	0.0121			2.4700
39	37.240	9	4	0	37.219	0.0205	2.0	2.4126	2.4138
		7	3	1	37.249	-0.0091			2.4120
40	37.538	9	1	1	37.540	-0.0017	6.7	2.3941	2.3940
		5	4	1	37.541	-0.0028			2.3939
		3	6	0	37.585	-0.0469			2.3912
41	38.523	4	6	0	38.526	-0.0033	1.8	2.3351	2.3349
42	38.835	1	5	1	38.829	0.0058	2.7	2.3171	2.3174
43	39.290	8	3	1	39.258	0.0325	3.7	2.2912	2.2931
44	39.710	5	6	0	39.709	0.0006	1.5	2.2680	2.2680
		10	4	0	39.751	-0.0413			2.2657
45	39.904	3	5	1	39.875	0.0292	2.5	2.2574	2.2590
46	40.064	10	1	1	40.054	0.0100	2.9	2.2487	2.2493
47	41.122	6	6	0	41.116	0.0059	1.5	2.1933	2.1936
48	41.411	13	1	0	41.407	0.0039	1.9	2.1787	2.1789
		9	3	1	41.435	-0.0241			2.1774
49	41.899	5	5	1	41.902	-0.0027	4.7	2.1544	2.1543
50	42.668	11	1	1	42.689	-0.0209	4.7	2.1173	2.1164
51	43.976	10	5	0	43.929	0.0467	2.4	2.0574	2.0594
		1	6	1	43.980	-0.0041			2.0572
52	44.654	4	7	0	44.596	0.0584	6.8	2.0277	2.0302
		9	4	1	44.612	0.0423			2.0295
		14	1	0	44.687	-0.0331			2.0262
53	44.933	3	6	1	44.927	0.0059	4.2	2.0157	2.0160
54	45.737	4	6	1	45.743	-0.0058	3.5	1.9821	1.9819
55	46.525	9	6	0	46.508	0.0169	8.1	1.9504	1.9511
		8	5	1	46.540	-0.0152			1.9498
56	48.040	15	1	0	48.011	0.0291	5.9	1.8924	1.8934
		13	4	0	48.012	0.0283			1.8934
		6	6	1	48.015	0.0249			1.8933
57	48.523	0	0	2	48.531	-0.0074	37.6	1.8746	1.8744
58	48.820	12	3	1	48.812	0.0085	9.5	1.8639	1.8642
59	49.428	2	1	2	49.381	0.0471	14.2	1.8424	1.8441
		0	7	1	49.399	0.0290			1.8434
		7	6	1	49.449	-0.0212			1.8417
60	50.224	1	2	2	50.271	-0.0467	9.0	1.8151	1.8135
		4	0	2	50.278	-0.0537			1.8133
61	50.950	11	6	0	50.922	0.0279	7.2	1.7909	1.7918
		14	4	0	50.957	-0.0065			1.7907
		16	0	0	50.985	-0.0341			1.7898
62	51.211	14	1	1	51.207	0.0041	17.3	1.7824	1.7825
		15	3	0	51.262	-0.0509			1.7807
63	51.504	13	3	1	51.512	-0.0075	16.0	1.7729	1.7727
64	52.376	14	2	1	52.389	-0.0132	1.7	1.7455	1.7451

		6	0	2	52.402	-0.0262		1.7447
65	52.739	11	5	1	52.745	-0.0059	2.8	1.7343	1.7341
		6	1	2	52.792	-0.0524		1.7327
66	54.357	14	3	1	54.318	0.0392	2.9	1.6864	1.6875
		7	8	0	54.319	0.0384		1.6875
67	55.281	2	4	2	55.252	0.0293	2.8	1.6604	1.6612
		7	2	2	55.271	0.0098		1.6607
		8	0	2	55.278	0.0033		1.6605
68	55.823	8	8	0	55.836	-0.0133	5.1	1.6456	1.6452
		6	3	2	55.841	-0.0183		1.6451
		13	6	0	55.881	-0.0586		1.6440
69	56.769	8	2	2	56.771	-0.0018	1.7	1.6204	1.6203
70	57.297	16	1	1	57.338	-0.0412	2.6	1.6067	1.6056
		9	1	2	57.344	-0.0470		1.6055
		5	4	2	57.345	-0.0478		1.6055
71	58.515	14	6	0	58.545	-0.0296	2.2	1.5761	1.5754
72	59.202	12	6	1	59.160	0.0416	6.5	1.5595	1.5605
		10	1	2	59.196	0.0055		1.5596
73	60.265	14	5	1	60.210	0.0554	2.6	1.5345	1.5357
		16	3	1	60.234	0.0308		1.5352
		9	3	2	60.240	0.0251		1.5350
		10	2	2	60.272	-0.0065		1.5343
		17	4	0	60.309	-0.0441		1.5334
74	61.158	8	4	2	61.109	0.0494	3.0	1.5142	1.5153
		18	3	0	61.152	0.0068		1.5143
		11	1	2	61.203	-0.0445		1.5132
75	63.522	17	5	0	63.469	0.0539	1.5	1.4634	1.4645
		3	10	0	63.472	0.0503		1.4644
		12	8	0	63.526	-0.0035		1.4633
		9	9	0	63.570	-0.0476		1.4624
76	66.645	7	6	2	66.623	0.0228	1.3	1.4022	1.4026
		18	5	0	66.669	-0.0238		1.4017
		13	2	2	66.669	-0.0239		1.4017
		1	7	2	66.671	-0.0260		1.4017
77	69.443	4	10	1	69.387	0.0560	1.8	1.3524	1.3533
		11	5	2	69.389	0.0542		1.3533
		16	6	1	69.478	-0.0355		1.3518
		9	6	2	69.484	-0.0408		1.3517
78	71.117	6	10	1	71.149	-0.0313	1.4	1.3246	1.3241
		4	11	0	71.154	-0.0364		1.3240
		10	6	2	71.157	-0.0395		1.3240
79	75.472	12	10	0	75.447	0.0247	0.9	1.2586	1.2590
		22	3	0	75.466	0.0059		1.2587
		20	4	1	75.508	-0.0360		1.2581
		15	4	2	75.513	-0.0411		1.2580
80	80.294	8	11	1	80.263	0.0310	2.1	1.1947	1.1951
		7	0	3	80.266	0.0285		1.1951
		4	3	3	80.317	-0.0223		1.1944
81	81.222	7	9	2	81.163	0.0598	1.4	1.1834	1.1841
		13	7	2	81.206	0.0165		1.1836
		15	9	1	81.242	-0.0191		1.1832
		1	4	3	81.252	-0.0296		1.1830
82	81.736	18	3	2	81.679	0.0562	2.4	1.1773	1.1779
		23	1	1	81.685	0.0503		1.1779
		9	11	1	81.690	0.0451		1.1778
		17	9	0	81.715	0.0206		1.1775
83	82.540	13	10	1	82.493	0.0470	0.7	1.1678	1.1684
		4	4	3	82.508	0.0318		1.1682
		8	12	0	82.572	-0.0313		1.1674
84	83.133	7	3	3	83.082	0.0506	0.2	1.1610	1.1616
		1	10	2	83.083	0.0494		1.1616
85	84.176	13	11	0	84.168	0.0082	1.3	1.1492	1.1493
		6	4	3	84.178	-0.0021		1.1492
		23	3	1	84.181	-0.0053		1.1492
		5	12	1	84.187	-0.0111		1.1491
		9	2	3	84.194	-0.0183		1.1490
		18	8	1	84.211	-0.0354		1.1488
86	85.226	20	0	2	85.218	0.0073	1.0	1.1377	1.1378
		21	6	1	85.248	-0.0226		1.1375
		7	4	3	85.261	-0.0349		1.1374
87	89.259	12	12	0	89.226	0.0332	0.4	1.0965	1.0968
		21	7	1	89.278	-0.0197		1.0963
		8	5	3	89.296	-0.0373		1.0961

Average delta(2Theta) = 0.012
Maximum delta(2Theta) = 0.057 (peak 19) = 4.6 * average

Figure of Merit F(30) = 52.0 (0.009, 63)

```
Durbin-Watson serial correlation = 2.132 ( not significant )

Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00011388
```

Tabelle 46. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $Na_2Ge_7As_7$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0.032(2)	0.067(4)	0.034(3)	-0.003(2)	0	0
Na2	0.030(7)	0.024(8)	0.45(10)	-0.008(5)	0	0
Na3	0.015(5)	0.045(8)	0.034(7)	0.011(5)	0	0
Na4	0.033(6)	0.098(12)	0.22(4)	0.006(7)	0	0
Ge1	0.0241(4)	0.0144(4)	0.0108(4)	-0.0016(3)	0	0
Ge2	0.0276(4)	0.0187(4)	0.0144(4)	0.0030(4)	0	0
Ge3	0.0178(3)	0.0143(4)	0.0095(4)	-0.0028(3)	0	0
Ge4	0.0241(4)	0.0200(4)	0.0118(4)	0.0060(3)	0	0
Ge5	0.0172(4)	0.0235(5)	0.0097(4)	0.0019(3)	0	0
Ge6	0.0202(4)	0.0141(4)	0.0095(4)	-0.0003(3)	0	0
Ge7	0.0239(4)	0.0234(5)	0.0133(4)	-0.0034(3)	0	0
As1	0.0163(3)	0.0159(4)	0.0116(4)	0.0002(3)	0	0
As2	0.0186(3)	0.0185(4)	0.0096(4)	0.0042(3)	0	0
As3	0.0204(3)	0.0187(4)	0.0108(4)	0.0011(3)	0	0
As4	0.0204(4)	0.0252(5)	0.0142(4)	0.0007(3)	0	0
As5	0.0257(4)	0.0134(4)	0.0135(4)	-0.0012(3)	0	0
As6	0.0211(4)	0.0148(4)	0.0111(4)	0.0024(3)	0	0
As7	0.0230(4)	0.0150(4)	0.0118(4)	-0.0006(3)	0	0

11.5 Anhang zu $NaGe_3As_3$

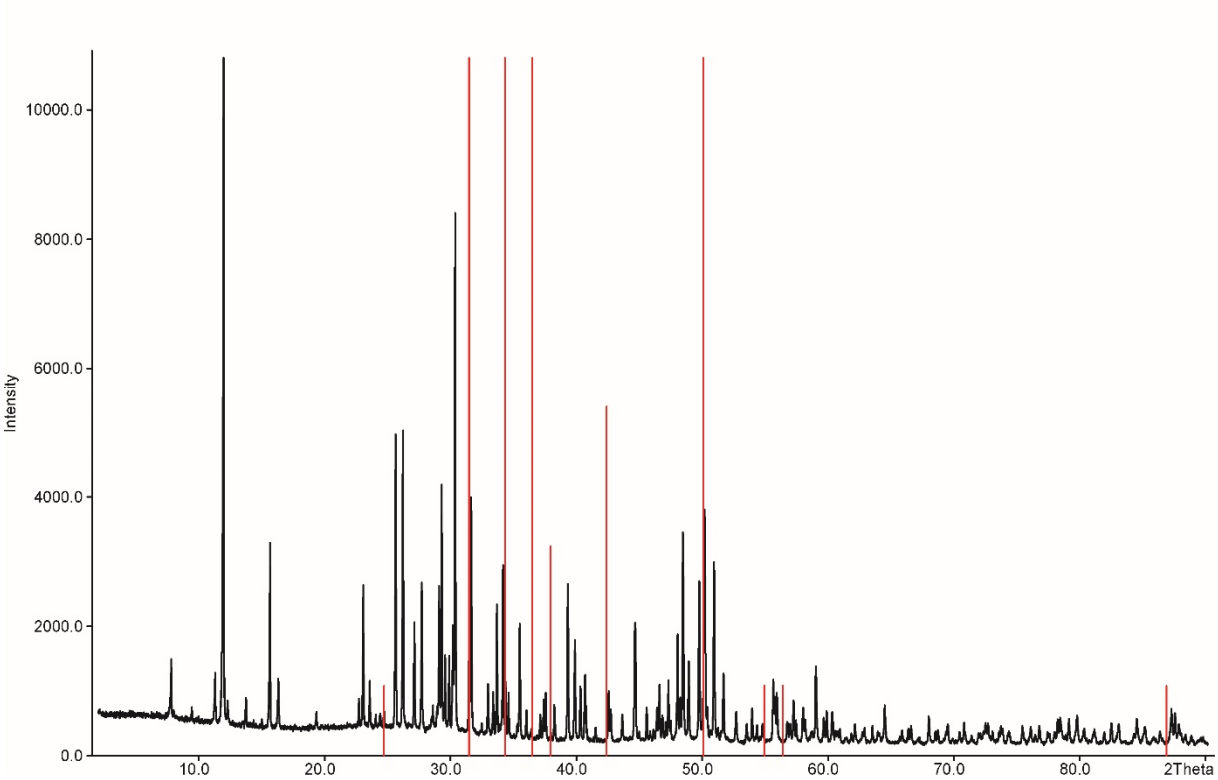


Abbildung 97. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $NaGe_3As_3$ mit eingezeichneten Reflexlagen von GeAs (PDF2: [22-616]).[170]

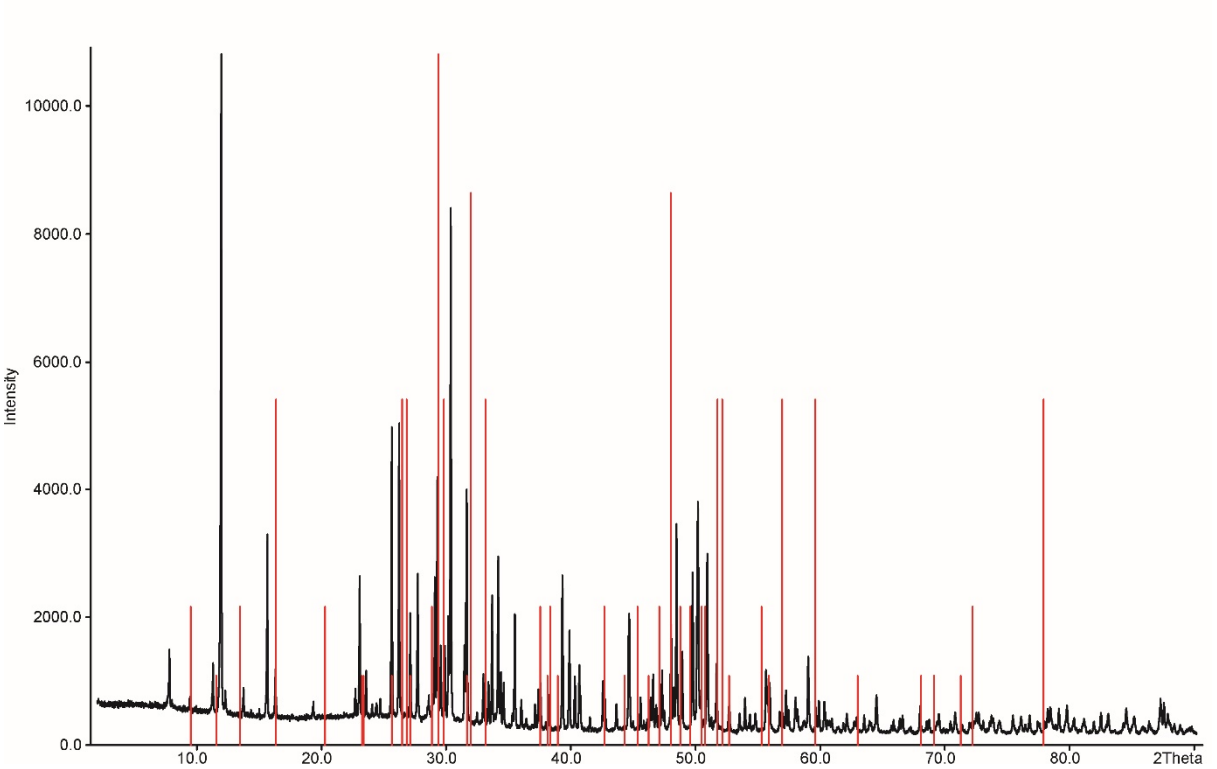


Abbildung 98. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $NaGe_3As_3$ mit eingezeichneten Reflexlagen von GeAs (PDF2: [44-1126]).[93]

Tabelle 47. Reflexliste der Verbindung $NaGe_3As_3$.

```
 Wavelength : 1.540598

  Number of accepted peaks : 137

  2Theta window : 0.050

  2Theta zeropoint : -0.0271 ( refineable )

  Symmetry   : Orthorhombic C
  Spacegroup : C m c 21   ( No. 36 )

  Initial cell parameters :
  Cell_A     : 3.7505
  Cell_B     : 15.6274
  Cell_C     : 22.6019

  Refined cell parameters :
  Cell_A     : 3.7505(3)
  Cell_B     : 15.6274(9)
  Cell_C     : 22.6019(14)
  Cell_Volume: 1324.72(18)

  Number of single indexed lines : 92
  Number of unindexed lines      : 0

  2Theta zeropoint : -0.027(3)

  Final 2Theta window : 0.0500
```

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.815	0	0	2	7.817	-0.0016	8.2	11.3032	11.3010
2	11.313	0	2	0	11.315	-0.0019	6.9	7.8150	7.8137
3	11.971	0	2	1	11.975	-0.0040	100.0	7.3873	7.3849
4	13.764	0	2	2	13.767	-0.0030	4.2	6.4284	6.4270
5	15.673	0	0	4	15.670	0.0030	29.1	5.6494	5.6505
6	16.335	0	2	3	16.331	0.0041	7.7	5.4222	5.4235
7	19.368	0	2	4	19.370	-0.0021	2.6	4.5792	4.5787
8	22.743	0	2	5	22.708	0.0355	4.7	3.9068	3.9128
		0	4	0	22.743	0.0006			3.9069
9	23.084	0	4	1	23.084	-0.0004	22.3	3.8498	3.8498
10	23.604	0	0	6	23.599	0.0050	7.8	3.7662	3.7670
11	25.661	1	1	2	25.646	0.0142	47.3	3.4688	3.4707
		0	4	3	25.665	-0.0042			3.4683
12	26.245	0	2	6	26.242	0.0029	48.5	3.3929	3.3932
13	27.147	1	1	3	27.143	0.0039	17.1	3.2821	3.2826
14	27.739	0	4	4	27.738	0.0010	23.5	3.2134	3.2135
15	29.122	1	1	4	29.120	0.0027	22.9	3.0639	3.0642
16	29.321	1	3	0	29.320	0.0011	39.4	3.0436	3.0437
17	29.591	1	3	1	29.590	0.0010	11.6	3.0164	3.0165
18	29.920	0	2	7	29.919	0.0007	11.8	2.9840	2.9841
19	30.217	0	4	5	30.211	0.0051	14.7	2.9554	2.9559
20	30.390	1	3	2	30.389	0.0005	83.7	2.9389	2.9390
21	31.495	1	1	5	31.494	0.0011	11.9	2.8383	2.8384
22	31.665	0	0	8	31.644	0.0213	41.4	2.8234	2.8252
		1	3	3	31.680	-0.0150			2.8221
23	33.008	0	4	6	33.005	0.0024	8.3	2.7116	2.7118
24	33.415	1	3	4	33.412	0.0032	6.9	2.6794	2.6797
25	33.709	0	2	8	33.707	0.0020	21.3	2.6567	2.6569
26	34.197	1	1	6	34.193	0.0031	28.6	2.6200	2.6202
27	34.403	0	6	0	34.405	-0.0017	8.7	2.6047	2.6046
28	34.639	0	6	1	34.640	-0.0005	6.8	2.5875	2.5874
29	35.342	0	6	2	35.336	0.0062	1.8	2.5376	2.5380
30	35.530	1	3	5	35.529	0.0008	18.8	2.5247	2.5247
31	36.057	0	4	7	36.058	-0.0015	4.8	2.4890	2.4889
32	36.453	0	6	3	36.471	-0.0181	1.5	2.4628	2.4616
33	37.163	1	1	7	37.161	0.0020	4.2	2.4174	2.4175
34	37.424	1	5	0	37.425	-0.0010	6.2	2.4011	2.4010
35	37.593	0	2	9	37.590	0.0032	7.7	2.3907	2.3909
36	38.292	1	5	2	38.292	-0.0002	5.6	2.3486	2.3486
37	39.350	0	4	8	39.324	0.0264	25.7	2.2879	2.2894
		1	5	3	39.354	-0.0036			2.2877
38	39.909	0	6	5	39.916	-0.0067	15.9	2.2571	2.2568
39	40.352	1	1	8	40.350	0.0012	9.2	2.2334	2.2335
40	40.708	1	3	7	40.706	0.0020	10.8	2.2147	2.2148
41	40.802	1	5	4	40.801	0.0007	5.0	2.2098	2.2098

42	41.558	0	2	10	41.560	-0.0021	2.1	2.1713	2.1712
43	42.601	1	5	5	42.602	-0.0007	8.2	2.1205	2.1205
44	42.770	0	4	9	42.770	-0.0004	5.1	2.1125	2.1125
45	43.683	1	3	8	43.679	0.0039	4.4	2.0705	2.0707
		1	1	9	43.730	-0.0473			2.0684
46	44.697	0	6	7	44.664	0.0326	20.8	2.0258	2.0272
		1	5	6	44.723	-0.0256			2.0247
47	45.618	0	2	11	45.615	0.0025	5.6	1.9871	1.9872
48	46.438	0	8	0	46.449	-0.0110	4.6	1.9539	1.9534
49	46.630	0	8	1	46.632	-0.0023	9.1	1.9463	1.9462
50	46.870	1	3	9	46.864	0.0059	4.0	1.9369	1.9371
51	47.135	1	5	7	47.131	0.0035	2.7	1.9266	1.9267
		0	8	2	47.179	-0.0441			1.9249
52	47.346	1	7	0	47.349	-0.0035	9.4	1.9185	1.9184
53	47.527	1	7	1	47.530	-0.0026	2.6	1.9116	1.9115
54	48.067	1	7	2	48.069	-0.0020	17.1	1.8914	1.8913
		0	8	3	48.080	-0.0127			1.8909
55	48.280	0	0	12	48.281	-0.0007	6.0	1.8835	1.8835
56	48.507	2	0	0	48.506	0.0006	34.0	1.8752	1.8753
57	48.956	1	7	3	48.957	-0.0015	12.9	1.8591	1.8590
58	49.796	0	2	12	49.756	0.0395	26.6	1.8297	1.8310
		1	5	8	49.799	-0.0031			1.8296
59	50.208	1	7	4	50.181	0.0268	38.6	1.8156	1.8165
		1	3	10	50.238	-0.0301			1.8146
60	50.439	0	6	9	50.439	-0.0006	4.3	1.8079	1.8078
61	50.972	1	1	11	50.973	-0.0009	29.1	1.7902	1.7901
62	51.289	2	0	4	51.291	-0.0018	1.7	1.7799	1.7798
63	51.721	1	7	5	51.724	-0.0032	11.3	1.7660	1.7659
64	52.724	1	5	9	52.700	0.0238	4.5	1.7347	1.7355
		2	2	4	52.704	0.0199			1.7354
		0	8	6	52.744	-0.0201			1.7341
65	53.565	1	7	6	53.566	-0.0007	2.9	1.7095	1.7095
66	53.996	0	2	13	53.987	0.0086	5.5	1.6969	1.6971
		0	4	12	54.004	-0.0081			1.6966
67	54.376	2	4	1	54.376	0.0001	2.6	1.6859	1.6859
68	54.827	1	1	12	54.812	0.0146	2.7	1.6731	1.6735
		2	4	2	54.866	-0.0387			1.6720
69	55.680	2	4	3	55.675	0.0042	10.1	1.6495	1.6496
		1	7	7	55.688	-0.0084			1.6492
70	55.813	1	5	10	55.816	-0.0033	6.6	1.6458	1.6457
71	55.978	2	2	6	55.981	-0.0031	7.6	1.6414	1.6413
72	56.791	2	4	4	56.796	-0.0055	3.3	1.6198	1.6197
73	57.012	0	0	14	56.997	0.0154	3.0	1.6140	1.6144
		0	6	11	57.045	-0.0329			1.6132
74	57.290	0	8	8	57.294	-0.0041	6.8	1.6069	1.6068
75	57.494	1	3	12	57.494	-0.0005	3.3	1.6016	1.6016
76	58.041	0	4	13	58.018	0.0228	5.3	1.5879	1.5884
		2	2	7	58.044	-0.0033			1.5878
		1	7	8	58.072	-0.0314			1.5871
77	58.214	2	4	5	58.217	-0.0025	3.2	1.5835	1.5835
78	58.724	1	9	1	58.687	0.0365	1.5	1.5710	1.5719
79	59.072	0	10	0	59.065	0.0071	12.2	1.5626	1.5627
		2	0	8	59.079	-0.0068			1.5624
80	59.682	0	10	2	59.683	-0.0010	3.6	1.5480	1.5480
81	59.925	2	4	6	59.923	0.0018	4.9	1.5423	1.5424
		1	9	3	59.926	-0.0005			1.5423
		0	8	9	59.945	-0.0194			1.5419
82	60.370	2	2	8	60.368	0.0017	5.2	1.5320	1.5321
83	60.642	0	6	12	60.624	0.0183	1.7	1.5258	1.5262
84	60.807	2	6	0	60.817	-0.0101	1.5	1.5221	1.5218
85	60.966	2	6	1	60.969	-0.0030	2.0	1.5185	1.5184
		1	9	4	60.997	-0.0303			1.5178
86	61.476	0	10	4	61.517	-0.0412	0.6	1.5071	1.5062
87	61.885	2	4	7	61.904	-0.0181	1.3	1.4981	1.4977
88	62.169	0	4	14	62.165	0.0039	2.7	1.4920	1.4921
		2	6	3	62.180	-0.0116			1.4917
89	62.770	0	2	15	62.750	0.0199	1.4	1.4791	1.4795
90	62.933	1	1	14	62.906	0.0270	2.1	1.4757	1.4762
		2	2	9	62.939	-0.0068			1.4755
91	63.556	1	7	10	63.562	-0.0066	2.6	1.4627	1.4626
92	64.030	1	9	6	63.998	0.0316	1.4	1.4530	1.4537
93	64.538	0	10	6	64.505	0.0335	6.0	1.4428	1.4435
		2	0	10	64.518	0.0203			1.4432
		2	6	5	64.563	-0.0246			1.4423
94	65.911	1	9	7	65.908	0.0033	1.9	1.4160	1.4161
		0	8	11	65.926	-0.0146			1.4157
95	66.419	0	10	7	66.407	0.0121	2.2	1.4064	1.4066
		0	4	15	66.449	-0.0301			1.4059

96	66.628	2	4	9	66.633	-0.0045	2.6	1.4025	1.4024
		1	7	11	66.644	-0.0158			1.4022
97	68.049	2	6	7	68.052	-0.0026	4.4	1.3766	1.3766
		1	9	8	68.077	-0.0283			1.3761
98	68.561	0	10	8	68.568	-0.0068	1.9	1.3676	1.3675
99	68.767	2	2	11	68.776	-0.0090	2.1	1.3640	1.3639
100	70.489	1	9	9	70.497	-0.0077	1.7	1.3349	1.3347
101	70.857	2	0	12	70.852	0.0058	3.1	1.3288	1.3289
		1	11	0	70.873	-0.0160			1.3286
		0	4	16	70.880	-0.0225			1.3284
102	71.435	1	11	2	71.436	-0.0012	1.0	1.3195	1.3195
103	72.054	2	2	12	72.026	0.0279	1.2	1.3097	1.3101
104	72.560	0	12	0	72.527	0.0332	2.3	1.3018	1.3023
		2	6	9	72.576	-0.0164			1.3015
105	72.756	0	8	13	72.758	-0.0018	1.8	1.2987	1.2987
106	73.104	0	12	2	73.084	0.0200	1.7	1.2934	1.2937
		1	11	4	73.113	-0.0086			1.2933
107	73.623	0	10	10	73.634	-0.0112	1.6	1.2856	1.2854
108	73.767	0	12	3	73.778	-0.0117	2.3	1.2834	1.2833
109	73.904	1	3	16	73.907	-0.0032	2.2	1.2814	1.2813
110	74.403	1	11	5	74.361	0.0423	1.8	1.2740	1.2746
111	75.494	0	4	17	75.470	0.0244	2.6	1.2583	1.2586
		2	2	13	75.493	0.0015			1.2583
		2	4	12	75.507	-0.0124			1.2581
112	76.136	1	1	17	76.148	-0.0118	2.3	1.2493	1.2491
113	76.494	0	8	14	76.486	0.0079	1.1	1.2443	1.2444
		3	1	1	76.495	-0.0017			1.2443
		0	10	11	76.527	-0.0337			1.2439
114	76.824	0	2	18	76.827	-0.0024	2.6	1.2398	1.2398
115	77.494	0	12	6	77.489	0.0050	1.6	1.2307	1.2308
116	77.637	3	1	3	77.588	0.0489	1.2	1.2288	1.2295
		1	11	7	77.653	-0.0163			1.2286
117	78.053	2	0	14	78.041	0.0123	1.5	1.2233	1.2235
		2	6	11	78.082	-0.0290			1.2229
118	78.280	2	8	8	78.295	-0.0150	3.3	1.2203	1.2201
119	78.505	1	5	16	78.495	0.0098	3.3	1.2174	1.2175
		3	1	4	78.540	-0.0354			1.2169
120	79.176	2	2	14	79.177	-0.0010	3.7	1.2088	1.2088
		3	3	2	79.183	-0.0068			1.2087
		1	9	12	79.192	-0.0167			1.2086
121	79.812	2	10	0	79.828	-0.0155	4.0	1.2007	1.2005
		3	3	3	79.859	-0.0469			1.2001
122	80.370	2	10	2	80.368	0.0015	2.1	1.1938	1.1938
123	81.185	0	6	17	81.158	0.0266	1.9	1.1838	1.1842
		2	6	12	81.194	-0.0094			1.1837
124	81.983	1	11	9	81.982	0.0010	1.8	1.1743	1.1743
		2	10	4	81.985	-0.0021			1.1743
		3	3	5	82.016	-0.0334			1.1739
125	82.549	2	4	14	82.561	-0.0117	3.4	1.1677	1.1676
		1	9	13	82.563	-0.0137			1.1675
126	83.118	2	2	15	83.084	0.0343	3.0	1.1611	1.1615
		2	8	10	83.152	-0.0336			1.1608
		1	3	18	83.152	-0.0338			1.1608
		3	5	0	83.153	-0.0343			1.1608
127	84.339	3	5	3	84.358	-0.0188	1.3	1.1474	1.1472
128	84.582	2	6	13	84.548	0.0332	3.6	1.1448	1.1451
		1	13	0	84.583	-0.0011			1.1447
		0	8	16	84.589	-0.0072			1.1447
129	85.195	0	4	19	85.203	-0.0081	2.6	1.1381	1.1380
		3	3	7	85.231	-0.0361			1.1377
130	85.927	0	0	20	85.941	-0.0147	0.9	1.1303	1.1301
		2	8	11	85.960	-0.0336			1.1299
131	86.437	2	10	7	86.401	0.0363	1.7	1.1249	1.1253
		2	4	15	86.440	-0.0025			1.1249
132	87.324	1	11	11	87.331	-0.0071	5.1	1.1157	1.1157
133	87.605	1	5	18	87.623	-0.0175	4.7	1.1129	1.1127
134	87.943	1	13	5	87.918	0.0253	2.6	1.1095	1.1097
		3	5	6	87.960	-0.0172			1.1093
135	88.419	2	10	8	88.400	0.0198	1.3	1.1047	1.1049
136	88.908	0	12	11	88.902	0.0063	1.2	1.0999	1.1000
137	89.708	3	5	7	89.691	0.0170	0.9	1.0922	1.0923

Average delta(2Theta) = 0.007
Maximum delta(2Theta) = 0.042 (peak 110) = 5.8 * average

Figure of Merit F(30) = 286.9 (0.003, 37)

Durbin-Watson serial correlation = 1.808 (not significant)

```
Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 8.2666e-005
```

Tabelle 48. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $NaGe_3As_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0106(6)	0.0129(6)	0.0063(6)	0	0	-0.0007(5)
As2	0.0104(7)	0.0132(6)	0.0055(6)	0	0	-0.0005(5)
As3	0.0100(6)	0.0122(7)	0.0058(7)	0	0	-0.0004(5)
As4	0.0120(7)	0.0138(7)	0.0083(6)	0	0	-0.0004(5)
As5	0.0098(6)	0.0129(7)	0.0046(6)	0	0	-0.0001(5)
As6	0.0125(7)	0.0149(7)	0.0103(7)	0	0	0.0005(5)
Ge1	0.0099(7)	0.0148(7)	0.0047(7)	0	0	0.0009(6)
Ge2	0.0112(7)	0.0133(7)	0.0097(7)	0	0	0.0009(5)
Ge3	0.0111(7)	0.0133(7)	0.0049(7)	0	0	-0.0003(5)
Ge4	0.0118(7)	0.0156(7)	0.0079(7)	0	0	0.0016(5)
Ge5	0.0106(7)	0.0140(7)	0.0043(7)	0	0	-0.0003(5)
Ge6	0.0098(7)	0.0130(6)	0.0057(7)	0	0	-0.0012(5)
Na1	0.025(3)	0.023(3)	0.016(3)	0	0	-0.001(2)
Na2	0.039(4)	0.033(4)	0.025(4)	0	0	-0.009(3)

11.6 Anhang zu $NaSi_3As_3$

Tabelle 49. Reflexliste der Verbindung $NaSi_3As_3$

```
 Wavelength : 1.540598

  Number of accepted peaks : 105

  2Theta window : 0.050

  2Theta zeropoint : -0.0139 ( refineable )

  Symmetry   : Orthorhombic P
  Spacegroup : P b a m   ( No. 55 )

  Initial cell parameters :
  Cell_A     : 17.9349
  Cell_B     : 9.9851
  Cell_C     : 3.6356

  Refined cell parameters :
  Cell_A     : 17.9349(13)
  Cell_B     : 9.9851(8)
  Cell_C     : 3.63556(25)
  Cell_Volume: 651.06(11)

  Number of single indexed lines : 84
  Number of unindexed lines      : 0

  2Theta zeropoint : -0.014(3)

  Final 2Theta window : 0.0500

    N   2Th[obs]    H   K   L  2Th[calc]  obs-calc   Int.   d[obs]   d[calc]
```

1	9.851	2	0	0	9.855	-0.0049	57.4	8.9719	8.9675
2	13.257	2	1	0	13.260	-0.0027	78.2	6.6731	6.6718
3	17.751	0	2	0	17.751	-0.0007	5.0	4.9927	4.9925
4	18.430	1	2	0	18.432	-0.0020	1.5	4.8102	4.8097
5	19.775	4	0	0	19.785	-0.0094	4.6	4.4858	4.4837
6	20.341	2	2	0	20.342	-0.0017	21.7	4.3624	4.3621
7	21.707	4	1	0	21.710	-0.0035	50.5	4.0909	4.0903
8	23.189	3	2	0	23.193	-0.0042	100.0	3.8327	3.8320
9	24.471	0	0	1	24.465	0.0063	3.6	3.6346	3.6356
10	26.379	5	1	0	26.380	-0.0014	95.2	3.3759	3.3758
11	26.708	4	2	0	26.701	0.0067	4.8	3.3351	3.3359
12	27.227	1	3	0	27.229	-0.0022	30.5	3.2728	3.2725
13	27.926	2	1	1	27.926	0.0001	39.0	3.1924	3.1924
14	28.580	2	3	0	28.584	-0.0037	95.2	3.1208	3.1204
15	30.104	3	1	1	30.105	-0.0012	55.6	2.9662	2.9661
16	30.391	0	2	1	30.390	0.0012	7.2	2.9388	2.9389
17	30.804	1	2	1	30.805	-0.0015	52.8	2.9004	2.9002
18	31.209	6	1	0	31.209	-0.0006	21.9	2.8636	2.8636
19	31.657	4	0	1	31.659	-0.0026	65.8	2.8241	2.8239
20	32.023	2	2	1	32.022	0.0013	35.8	2.7926	2.7928
21	32.933	4	1	1	32.936	-0.0025	53.2	2.7175	2.7173
22	33.499	4	3	0	33.504	-0.0049	2.5	2.6729	2.6725
23	33.963	3	2	1	33.963	-0.0002	21.9	2.6375	2.6374
24	35.949	0	4	0	35.947	0.0016	10.6	2.4962	2.4963
25	36.173	7	1	0	36.165	0.0080	12.4	2.4812	2.4817
26	36.804	5	3	0	36.809	-0.0045	3.2	2.4401	2.4398
27	37.362	2	4	0	37.364	-0.0019	3.1	2.4050	2.4048
28	39.047	3	4	0	39.072	-0.0253	8.0	2.3050	2.3035
29	39.619	5	2	1	39.613	0.0061	8.9	2.2730	2.2733
		3	3	1	39.656	-0.0374			2.2709
30	40.048	6	1	1	40.049	-0.0006	5.8	2.2496	2.2496
31	40.526	6	3	0	40.531	-0.0049	11.4	2.2242	2.2239
32	41.245	8	1	0	41.238	0.0070	2.1	2.1871	2.1874
33	43.149	6	2	1	43.131	0.0173	1.1	2.0949	2.0957
34	44.157	7	1	1	44.149	0.0085	14.3	2.0493	2.0497
		5	4	0	44.166	-0.0088			2.0489
35	44.259	8	2	0	44.253	0.0068	18.5	2.0448	2.0451
		1	4	1	44.268	-0.0087			2.0445
36	45.167	2	4	1	45.169	-0.0019	14.2	2.0058	2.0057
37	45.672	1	5	0	45.674	-0.0014	9.7	1.9848	1.9848
38	46.632	3	4	1	46.641	-0.0093	6.2	1.9462	1.9458
39	47.014	7	2	1	47.014	0.0002	15.1	1.9313	1.9313
40	47.610	8	0	1	47.616	-0.0055	21.3	1.9084	1.9082
41	47.912	6	3	1	47.912	0.0001	49.7	1.8971	1.8971
42	48.543	8	1	1	48.533	0.0107	17.2	1.8739	1.8743
43	49.195	9	2	0	49.190	0.0047	2.0	1.8506	1.8508
44	50.147	0	0	2	50.144	0.0029	25.9	1.8177	1.8178
45	51.041	7	4	0	51.040	0.0013	5.7	1.7879	1.7880
46	51.504	7	3	1	51.515	-0.0105	4.3	1.7729	1.7726
47	51.750	10	1	0	51.745	0.0055	5.1	1.7651	1.7652
48	52.111	2	1	2	52.106	0.0045	1.8	1.7537	1.7538
49	52.404	5	5	0	52.396	0.0076	7.2	1.7446	1.7448
50	53.176	9	1	1	53.168	0.0085	7.7	1.7211	1.7213
51	54.587	3	5	1	54.589	-0.0020	31.5	1.6799	1.6798
52	55.183	0	6	0	55.145	0.0385	8.3	1.6631	1.6642
53	55.671	9	2	1	55.683	-0.0118	6.1	1.6497	1.6494
54	55.946	3	2	2	55.941	0.0043	8.8	1.6422	1.6424
55	57.536	5	1	2	57.539	-0.0037	9.6	1.6006	1.6005
56	58.005	1	3	2	57.992	0.0136	4.0	1.5887	1.5891

		10	1	1	58.037	-0.0315			1.5880
57	58.408	10	3	0	58.403	0.0046	8.8	1.5787	1.5789
58	58.731	2	3	2	58.736	-0.0058	12.3	1.5708	1.5707
59	59.292	9	4	0	59.288	0.0039	1.9	1.5573	1.5574
60	60.253	6	1	2	60.255	-0.0025	2.9	1.5347	1.5347
61	60.430	10	2	1	60.418	0.0125	1.7	1.5306	1.5309
62	61.368	6	5	1	61.326	0.0420	4.9	1.5095	1.5104
		5	6	0	61.362	0.0054			1.5096
63	61.653	4	3	2	61.660	-0.0071	0.4	1.5032	1.5030
64	62.052	12	0	0	62.048	0.0043	9.1	1.4945	1.4946
65	63.256	0	4	2	63.230	0.0260	4.6	1.4689	1.4695
66	63.828	5	3	2	63.800	0.0272	2.7	1.4571	1.4577
		10	4	0	63.856	-0.0288			1.4565
67	64.148	2	4	2	64.173	-0.0247	0.7	1.4506	1.4501
68	65.018	4	6	1	64.996	0.0226	3.5	1.4333	1.4337
69	65.384	3	4	2	65.341	0.0429	3.9	1.4261	1.4270
		11	2	1	65.406	-0.0212			1.4257
70	66.227	9	5	0	66.197	0.0299	1.1	1.4100	1.4106
71	66.352	6	3	2	66.365	-0.0122	3.1	1.4077	1.4074
72	66.997	4	4	2	66.959	0.0375	1.5	1.3957	1.3964
		7	6	0	67.000	-0.0036			1.3956
73	67.703	12	0	1	67.731	-0.0289	0.6	1.3828	1.3823
74	68.619	13	1	0	68.617	0.0018	0.5	1.3666	1.3666
75	69.042	5	4	2	69.012	0.0310	4.6	1.3592	1.3598
		4	7	0	69.039	0.0038			1.3593
		8	2	2	69.076	-0.0336			1.3587
76	70.153	1	5	2	70.147	0.0059	2.0	1.3404	1.3405
77	71.130	1	7	1	71.138	-0.0078	2.4	1.3244	1.3243
78	71.715	9	5	1	71.711	0.0039	5.5	1.3150	1.3151
79	73.514	4	5	2	73.485	0.0287	0.8	1.2872	1.2876
		6	7	0	73.504	0.0102			1.2874
80	74.182	11	4	1	74.136	0.0463	1.7	1.2773	1.2780
		9	6	0	74.177	0.0049			1.2773
		10	0	2	74.221	-0.0393			1.2767
		12	3	1	74.227	-0.0452			1.2766
81	74.387	7	4	2	74.357	0.0296	2.4	1.2743	1.2747
		13	3	0	74.373	0.0141			1.2745
82	74.969	10	1	2	74.929	0.0406	2.0	1.2658	1.2664
83	75.449	5	5	2	75.460	-0.0108	2.3	1.2589	1.2588
84	75.788	8	6	1	75.783	0.0051	2.2	1.2541	1.2542
85	76.199	13	2	1	76.166	0.0324	2.3	1.2484	1.2489
		0	8	0	76.218	-0.0193			1.2481
86	77.027	10	2	2	77.038	-0.0101	1.1	1.2370	1.2369
87	77.730	0	6	2	77.739	-0.0090	2.8	1.2276	1.2275
88	78.154	3	8	0	78.169	-0.0150	3.1	1.2220	1.2218
89	78.814	6	7	1	78.804	0.0103	1.0	1.2134	1.2135
90	79.695	13	3	1	79.654	0.0413	1.7	1.2022	1.2027
		4	8	0	79.677	0.0184			1.2024
		3	6	2	79.679	0.0160			1.2024
91	80.212	14	3	0	80.226	-0.0137	1.6	1.1957	1.1956
92	80.528	2	1	3	80.487	0.0412	5.7	1.1918	1.1923
		10	3	2	80.514	0.0139			1.1920
93	81.254	9	4	2	81.282	-0.0272	1.0	1.1830	1.1827
94	81.581	11	2	2	81.556	0.0248	2.5	1.1791	1.1794
		3	1	3	81.557	0.0241			1.1794
		7	7	1	81.593	-0.0117			1.1790
		5	8	0	81.605	-0.0239			1.1788
95	81.924	1	2	3	81.916	0.0080	2.3	1.1750	1.1751
96	82.392	4	0	3	82.363	0.0287	3.0	1.1695	1.1699
97	83.028	4	1	3	83.050	-0.0223	6.6	1.1622	1.1619

```
 98    83.696    12   0   2    83.708   -0.0126     5.2   1.1546    1.1545
 99    84.490    13   4   1    84.475    0.0149     2.5   1.1458    1.1459
100    85.022    11   3   2    84.990    0.0314     1.8   1.1399    1.1403
                 14   4   0    85.041   -0.0190                     1.1397
101    85.423    14   3   1    85.413    0.0106     2.5   1.1356    1.1357
                  6   6   2    85.438   -0.0144                     1.1355
                 13   5   0    85.473   -0.0495                     1.1351
102    86.775     5   8   1    86.778   -0.0029     2.6   1.1214    1.1213
                 16   0   0    86.817   -0.0420                     1.1209
103    87.240    10   7   0    87.258   -0.0182     1.0   1.1166    1.1164
104    87.548    16   1   0    87.500    0.0479     2.5   1.1134    1.1139
                  2   7   2    87.543    0.0045                     1.1135
105    90.143     1   4   3    90.126    0.0170     0.6   1.0880    1.0882
                 14   4   1    90.191   -0.0481                     1.0876

Average delta(2Theta) = 0.009
Maximum delta(2Theta) = 0.041 ( peak 82 ) = 4.4 * average

Figure of Merit F(30) = 168.9 ( 0.004, 47 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.363 ( not significant )

Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.4508e-005
```

Tabelle 50. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $NaSi_3As_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0078(3)	0.0129(4)	0.0071(3)	-0.0014(2)	0	0
As2	0.0054(3)	0.0128(3)	0.0069(3)	0.0001(2)	0	0
As3	0.0056(3)	0.0122(3)	0.0072(3)	0.0002(2)	0	0
Si1	0.0071(8)	0.0127(9)	0.0085(9)	-0.0010(6)	0	0
Si2	0.0040(7)	0.0131(9)	0.0073(9)	0.0003(6)	0	0
Si3	0.0046(7)	0.0117(9)	0.0084(9)	-0.0001(6)	0	0
Na1	0.022(1)	0.022(2)	0.023(2)	0.005(1)	0	0

11.7 Anhang zu $Na_{25}Si_{35}As_{55}$

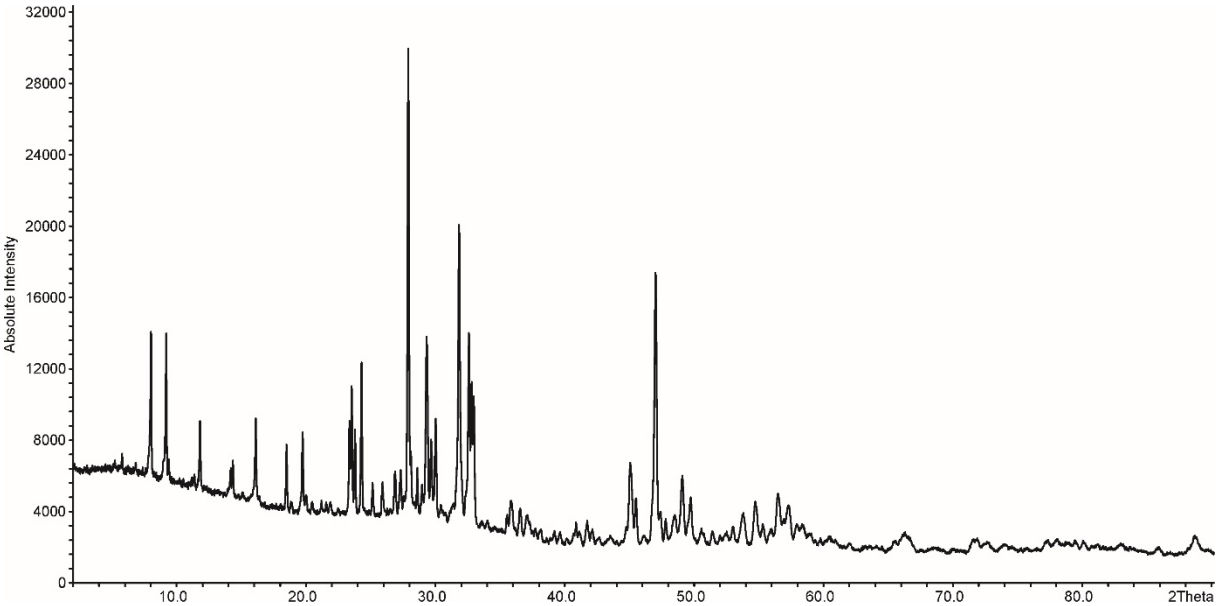


Abbildung 99. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $Na_{25}Si_{39}As_{55}$.

Tabelle 51. Reflexliste der Verbindung $Na_{25}Si_{39}As_{55}$.

```
 Wavelength : 1.540598

  Number of accepted peaks : 85

  2Theta window : 0.030

  2Theta zeropoint : -0.0227 ( refineable )

  Symmetry   : Monoclinic_B P

  Initial cell parameters :
  Cell_A     : 35.7630
  Cell_B     : 17.0020
  Cell_C     : 20.1290
  Cell_Beta  : 110.960

  Refined cell parameters :
  Cell_A     : 35.763(13)
  Cell_B     : 17.002(10)
  Cell_C     : 20.129(15)
  Cell_Beta  : 110.96(4)
  Cell_Volume: 11429.4(67)

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

  2Theta zeropoint : -0.023(3)

  Final 2Theta window : 0.0300

    N   2Th[obs]    H   K   L  2Th[calc]  obs-calc   Int.   d[obs]   d[calc]

    1     5.286     2   0   0     5.288   -0.0020     1.9  16.7046   16.6983
    2     5.832     1   1   0     5.828    0.0037     5.9  15.1419   15.1515
```

3	8.063	1	1	1	8.061	0.0022	60.3	10.9564	10.9594
4	9.241	-3	1	1	9.243	-0.0013	55.6	9.5620	9.5607
5	11.412	0	2	1	11.415	-0.0033	4.2	7.7479	7.7457
6	11.858	1	1	2	11.849	0.0086	21.6	7.4573	7.4627
		-2	2	1	11.856	0.0023			7.4587
7	14.211	-2	1	3	14.181	0.0295	6.7	6.2274	6.2403
		-5	1	2	14.214	-0.0035			6.2259
		5	1	0	14.235	-0.0244			6.2168
8	16.156	1	1	3	16.148	0.0078	20.5	5.4818	5.4844
		2	2	2	16.162	-0.0061			5.4797
		-6	1	2	16.181	-0.0254			5.4732
		-5	2	1	16.182	-0.0260			5.4730
9	16.429	5	1	1	16.428	0.0001	1.9	5.3914	5.3914
10	18.537	1	2	3	18.517	0.0204	18.3	4.7826	4.7878
		-3	3	2	18.530	0.0070			4.7844
		-4	3	1	18.544	-0.0069			4.7808
		-6	2	2	18.546	-0.0087			4.7803
		3	0	3	18.554	-0.0166			4.7783
11	18.922	6	1	1	18.894	0.0274	1.9	4.6863	4.6930
		3	3	1	18.905	0.0172			4.6905
		-7	0	3	18.909	0.0131			4.6895
		4	3	0	18.910	0.0115			4.6891
		1	3	2	18.942	-0.0202			4.6813
12	19.783	2	2	3	19.783	-0.0002	19.7	4.4842	4.4841
13	20.052	-6	2	3	20.051	0.0018	3.7	4.4245	4.4249
		-8	0	1	20.055	-0.0025			4.4239
14	20.523	-2	3	3	20.498	0.0246	2.4	4.3241	4.3292
		-5	3	2	20.521	0.0015			4.3244
		4	0	3	20.525	-0.0021			4.3237
		-3	2	4	20.529	-0.0063			4.3228
		5	3	0	20.536	-0.0132			4.3214
		-2	2	4	20.544	-0.0209			4.3197
15	21.246	6	0	2	21.246	-0.0005	2.3	4.1786	4.1785
		-4	3	3	21.247	-0.0011			4.1784
		-7	0	4	21.252	-0.0067			4.1773
		3	3	2	21.263	-0.0172			4.1753
		8	0	0	21.267	-0.0209			4.1746
16	21.618	0	2	4	21.590	0.0284	2.2	4.1074	4.1127
		-7	2	3	21.625	-0.0067			4.1061
		-6	3	1	21.643	-0.0241			4.1029
17	21.931	8	1	0	21.906	0.0249	2.3	4.0496	4.0541
		1	3	3	21.920	0.0102			4.0515
		-6	3	2	21.945	-0.0145			4.0470
18	23.405	8	0	1	23.404	0.0005	21.2	3.7978	3.7979
		-8	2	3	23.406	-0.0014			3.7976
		-1	1	5	23.418	-0.0137			3.7956
19	23.576	-7	3	2	23.593	-0.0165	29.1	3.7706	3.7680
		3	1	4	23.602	-0.0255			3.7666
20	23.834	2	2	4	23.828	0.0068	19.6	3.7303	3.7313
		-4	4	2	23.840	-0.0060			3.7294
21	24.332	7	1	2	24.302	0.0298	35.0	3.6552	3.6596
		-7	0	5	24.324	0.0078			3.6563
		2	4	2	24.326	0.0053			3.6560
		-5	4	1	24.340	-0.0082			3.6540
		3	3	3	24.345	-0.0139			3.6531
22	25.201	-8	2	4	25.174	0.0267	6.8	3.5311	3.5348
		-9	1	4	25.223	-0.0220			3.5280
23	25.958	7	2	2	25.963	-0.0052	6.5	3.4297	3.4290
		1	4	3	25.978	-0.0194			3.4272
24	26.932	2	4	3	26.910	0.0212	9.1	3.3079	3.3105

			1	5	1	26.926	0.0053			3.3086
25	27.354		-2	3	5	27.333	0.0208	8.3	3.2578	3.2603
			-7	4	1	27.341	0.0123			3.2593
26	27.947		3	3	4	27.931	0.0151	100.0	3.1901	3.1917
			-11	1	2	27.936	0.0101			3.1912
			-9	3	3	27.975	-0.0282			3.1869
27	28.155		9	2	1	28.132	0.0226	9.4	3.1669	3.1694
			2	2	5	28.136	0.0189			3.1690
			-11	1	3	28.170	-0.0153			3.1653
28	28.649		-4	5	2	28.631	0.0186	8.8	3.1134	3.1154
			-10	2	4	28.653	-0.0041			3.1129
			-3	2	6	28.665	-0.0162			3.1117
29	29.016		-6	4	4	28.987	0.0287	5.2	3.0749	3.0779
			-2	2	6	28.997	0.0182			3.0768
			-8	4	2	29.023	-0.0077			3.0741
			-9	2	5	29.039	-0.0236			3.0724
			-7	3	5	29.040	-0.0239			3.0724
			2	5	2	29.042	-0.0261			3.0722
30	29.722		-8	4	3	29.721	0.0008	14.4	3.0034	3.0035
31	30.060		2	4	4	30.060	0.0002	19.9	2.9704	2.9704
			-12	0	3	30.090	-0.0294			2.9675
32	30.549		9	3	1	30.533	0.0161	1.7	2.9239	2.9255
			2	3	5	30.536	0.0127			2.9251
			-12	1	3	30.556	-0.0065			2.9233
			-3	4	5	30.564	-0.0152			2.9225
33	31.857		-7	0	7	31.836	0.0208	4.4	2.8068	2.8086
			-9	2	6	31.841	0.0158			2.8082
		?	-12	2	2	31.855	0.0018			2.8070
		?	3	3	5	31.873	-0.0156			2.8055
		?	-1	3	6	31.876	-0.0191			2.8052
		?	-1	6	1	31.882	-0.0251			2.8047
34	31.874	?	-12	2	2	31.855	0.0186	52.2	2.8054	2.8070
		?	3	3	5	31.873	0.0012			2.8055
		?	-1	3	6	31.876	-0.0023			2.8052
		?	-1	6	1	31.882	-0.0083			2.8047
			10	1	2	31.896	-0.0219			2.8035
35	32.640		2	2	6	32.629	0.0117	34.9	2.7412	2.7422
			0	3	6	32.633	0.0072			2.7418
			4	4	4	32.657	-0.0170			2.7398
			-13	0	2	32.658	-0.0173			2.7398
			2	6	1	32.660	-0.0197			2.7396
36	32.842		-1	6	2	32.816	0.0253	25.6	2.7249	2.7269
			-10	3	5	32.828	0.0139			2.7260
			-11	3	4	32.852	-0.0105			2.7241
			-2	6	2	32.868	-0.0262			2.7228
37	33.014		0	6	2	32.989	0.0246	24.4	2.7111	2.7130
			-13	1	3	33.008	0.0058			2.7115
			6	3	4	33.013	0.0014			2.7112
			-10	4	3	33.043	-0.0295			2.7087
38	34.061		2	5	4	34.050	0.0109	1.4	2.6301	2.6309
			-12	3	3	34.076	-0.0155			2.6289
			-10	4	4	34.078	-0.0178			2.6288
			-3	4	6	34.089	-0.0281			2.6280
39	35.581		-14	0	4	35.566	0.0159	3.2	2.5211	2.5222
			0	4	6	35.570	0.0112			2.5219
			0	5	5	35.571	0.0109			2.5218
			4	2	6	35.592	-0.0102			2.5204
			-2	3	7	35.594	-0.0131			2.5202
40	35.902		-8	4	6	35.882	0.0198	6.3	2.4993	2.5006
			9	3	3	35.892	0.0102			2.5000

		12	3	0	35.920	-0.0181		2.4981
		6	4	4	35.922	-0.0201		2.4980
41	36.598	-4	6	4	36.574	0.0233	5.1	2.4534	2.4549
		-14	1	1	36.590	0.0080		2.4539
		-1	6	4	36.600	-0.0026		2.4532
		-11	3	6	36.616	-0.0179		2.4522
42	37.181	-14	2	4	37.153	0.0281	3.7	2.4162	2.4180
		12	1	2	37.176	0.0049		2.4166
43	37.763	-1	1	8	37.749	0.0136	1.5	2.3803	2.3812
		-14	2	1	37.758	0.0052		2.3806
		-4	4	7	37.760	0.0030		2.3805
		7	4	4	37.761	0.0018		2.3804
		-5	4	7	37.770	-0.0072		2.3799
		-5	5	6	37.775	-0.0117		2.3796
		12	3	1	37.791	-0.0286		2.3786
44	38.159	7	5	3	38.131	0.0277	1.8	2.3565	2.3582
		-2	7	2	38.135	0.0235		2.3579
		-8	6	3	38.155	0.0035		2.3567
		-12	3	6	38.159	-0.0004		2.3565
		-2	2	8	38.186	-0.0272		2.3549
45	39.231	-9	6	1	39.210	0.0212	1.8	2.2946	2.2957
		-15	2	3	39.212	0.0187		2.2956
		-6	3	8	39.221	0.0100		2.2951
		-10	5	5	39.229	0.0017		2.2946
		-13	1	7	39.234	-0.0025		2.2944
		9	3	4	39.246	-0.0144		2.2937
		-11	5	4	39.250	-0.0192		2.2935
		-4	3	8	39.254	-0.0225		2.2933
46	39.666	-14	3	1	39.639	0.0274	1.8	2.2704	2.2719
		8	6	1	39.652	0.0140		2.2712
		0	4	7	39.669	-0.0031		2.2702
47	40.937	-4	1	9	40.930	0.0073	2.5	2.2028	2.2031
		-12	5	4	40.946	-0.0087		2.2023
		-14	1	7	40.947	-0.0099		2.2023
		13	2	2	40.960	-0.0229		2.2016
		6	3	6	40.962	-0.0241		2.2015
48	41.767	-10	6	4	41.741	0.0257	3.9	2.1609	2.1622
		8	0	6	41.748	0.0182		2.1618
		-3	6	6	41.749	0.0170		2.1618
		-6	4	8	41.757	0.0093		2.1614
		-16	0	1	41.764	0.0024		2.1611
		-13	0	8	41.765	0.0014		2.1610
		-16	2	3	41.765	0.0013		2.1610
		10	6	0	41.772	-0.0051		2.1607
		-5	2	9	41.773	-0.0066		2.1606
		9	4	4	41.780	-0.0138		2.1603
		-4	4	8	41.788	-0.0215		2.1599
		-5	7	4	41.794	-0.0274		2.1596
49	42.156	11	2	4	42.133	0.0227	2.4	2.1419	2.1430
		7	6	3	42.146	0.0101		2.1424
		-14	4	1	42.154	0.0017		2.1420
		-12	5	5	42.155	0.0003		2.1419
		-1	5	7	42.167	-0.0109		2.1414
		-15	3	5	42.174	-0.0178		2.1410
		-16	2	2	42.180	-0.0246		2.1407
50	42.675	-16	2	5	42.657	0.0172	1.0	2.1170	2.1179
		4	7	3	42.663	0.0118		2.1176
		12	4	2	42.676	-0.0010		2.1170
		-11	6	1	42.695	-0.0200		2.1161
		-1	1	9	42.697	-0.0222		2.1160

		-9	2	9	42.702	-0.0275		2.1157
51	43.538	-5	3	9	43.509	0.0289	1.1	2.0770	2.0783
		-17	0	2	43.527	0.0112			2.0775
		-2	8	2	43.533	0.0051			2.0772
		-4	7	5	43.540	-0.0015			2.0769
		4	0	8	43.552	-0.0139			2.0764
		-12	3	8	43.555	-0.0166			2.0763
		12	5	1	43.568	-0.0294			2.0757
52	45.126	13	4	2	45.098	0.0279	14.8	2.0076	2.0088
		-17	1	6	45.136	-0.0100			2.0072
		10	6	2	45.144	-0.0187			2.0068
		-3	5	8	45.147	-0.0210			2.0067
		11	6	1	45.152	-0.0265			2.0065
53	45.539	-5	8	3	45.516	0.0230	8.1	1.9903	1.9913
		7	2	7	45.525	0.0139			1.9909
		5	8	1	45.530	0.0086			1.9907
		14	1	3	45.547	-0.0087			1.9900
		13	3	3	45.552	-0.0133			1.9898
		5	1	8	45.553	-0.0146			1.9897
		-8	1	10	45.563	-0.0241			1.9893
54	47.052	12	0	5	47.026	0.0267	48.4	1.9298	1.9308
		-16	1	8	47.026	0.0261			1.9308
		-18	2	3	47.028	0.0243			1.9307
		-11	7	1	47.030	0.0218			1.9306
		-14	5	6	47.038	0.0141			1.9303
55	47.433	-8	8	1	47.420	0.0126	4.3	1.9152	1.9157
		-1	0	10	47.422	0.0109			1.9156
		-18	2	5	47.422	0.0103			1.9156
		-10	2	10	47.425	0.0076			1.9155
		-13	6	5	47.442	-0.0100			1.9148
		10	4	5	47.443	-0.0102			1.9148
		-18	1	6	47.444	-0.0119			1.9147
		-18	0	1	47.449	-0.0165			1.9145
		-10	7	5	47.461	-0.0286			1.9141
		17	2	0	47.462	-0.0294			1.9141
56	47.840	13	4	3	47.815	0.0251	3.8	1.8998	1.9007
		-8	8	3	47.826	0.0146			1.9004
		15	4	1	47.835	0.0052			1.9000
		-15	0	9	47.846	-0.0059			1.8996
		-15	3	8	47.857	-0.0165			1.8992
		16	0	2	47.863	-0.0231			1.8989
		-16	4	6	47.867	-0.0272			1.8988
57	48.523	-2	8	5	48.505	0.0179	4.5	1.8747	1.8753
		-2	9	1	48.505	0.0177			1.8753
		12	4	4	48.514	0.0091			1.8750
		2	3	9	48.517	0.0061			1.8749
		-14	4	8	48.526	-0.0029			1.8746
		0	4	9	48.527	-0.0045			1.8745
		4	0	9	48.529	-0.0064			1.8744
		17	1	1	48.544	-0.0212			1.8739
		14	0	4	48.549	-0.0262			1.8737
		-9	8	2	48.549	-0.0263			1.8737
		-18	3	4	48.551	-0.0288			1.8736
58	49.117	-16	5	2	49.094	0.0229	11.7	1.8534	1.8542
		-15	2	9	49.103	0.0139			1.8539
		8	3	7	49.107	0.0097			1.8537
		-2	6	8	49.108	0.0089			1.8537
		10	3	6	49.111	0.0057			1.8536
		-8	5	9	49.111	0.0056			1.8536
		16	2	2	49.120	-0.0030			1.8533

		5	7	5	49.121	-0.0045			1.8532
		-14	6	5	49.129	-0.0118			1.8530
		9	4	6	49.142	-0.0251			1.8525
59	49.747	-17	4	1	49.726	0.0211	7.5	1.8314	1.8321
		-19	2	3	49.734	0.0124			1.8318
		-16	1	9	49.744	0.0030			1.8315
		8	6	5	49.756	-0.0089			1.8311
		-9	8	4	49.758	-0.0110			1.8310
		9	7	3	49.766	-0.0193			1.8307
		4	2	9	49.773	-0.0261			1.8305
60	50.625	13	5	3	50.611	0.0133	3.3	1.8016	1.8021
		10	0	7	50.628	-0.0029			1.8015
		15	5	1	50.631	-0.0058			1.8015
		0	7	7	50.635	-0.0098			1.8013
		-15	3	9	50.641	-0.0164			1.8011
		-19	1	1	50.645	-0.0202			1.8010
		8	8	2	50.648	-0.0230			1.8009
61	51.474	-6	9	3	51.444	0.0298	18.1	1.7739	1.7749
		-17	1	9	51.445	0.0291			1.7748
		-13	3	10	51.451	0.0231			1.7746
		-17	4	7	51.451	0.0227			1.7746
		-13	7	5	51.467	0.0067			1.7741
		-11	8	3	51.471	0.0032			1.7740
		-10	7	7	51.499	-0.0247			1.7731
62	52.477	-17	5	1	52.447	0.0298	1.1	1.7423	1.7433
		-8	6	9	52.451	0.0252			1.7431
		15	2	4	52.462	0.0150			1.7428
		-20	2	5	52.465	0.0118			1.7427
		4	8	5	52.467	0.0095			1.7426
		-20	2	3	52.491	-0.0141			1.7419
		14	1	5	52.503	-0.0269			1.7415
63	53.037	-8	5	10	53.015	0.0219	2.6	1.7252	1.7259
		-8	9	3	53.016	0.0218			1.7259
		9	0	8	53.023	0.0140			1.7257
		-19	3	1	53.038	-0.0009			1.7252
		-2	7	8	53.039	-0.0020			1.7252
		-14	7	5	53.059	-0.0216			1.7246
64	53.803	6	7	6	53.777	0.0268	5.2	1.7025	1.7032
		-13	2	11	53.789	0.0145			1.7029
		-5	9	5	53.793	0.0108			1.7028
		-15	3	10	53.797	0.0065			1.7027
		-21	0	4	53.798	0.0056			1.7026
		7	0	9	53.799	0.0040			1.7026
		18	3	1	53.800	0.0038			1.7026
		-17	3	9	53.813	-0.0095			1.7022
		-18	5	5	53.816	-0.0127			1.7021
		10	8	2	53.817	-0.0131			1.7021
		5	9	3	53.818	-0.0147			1.7020
		-10	5	10	53.819	-0.0152			1.7020
		14	7	0	53.822	-0.0189			1.7019
		11	8	1	53.823	-0.0200			1.7019
		-15	6	7	53.826	-0.0229			1.7018
65	54.792	4	6	8	54.763	0.0287	7.4	1.6741	1.6749
		-14	2	11	54.766	0.0256			1.6748
		-15	7	5	54.767	0.0249			1.6748
		17	2	3	54.769	0.0235			1.6747
		-11	8	6	54.770	0.0221			1.6747
		18	2	2	54.780	0.0122			1.6744
		4	2	10	54.789	0.0036			1.6742
		-15	7	1	54.805	-0.0128			1.6737

		-9	0	12	54.814	-0.0218		1.6734
		-9	9	4	54.814	-0.0221		1.6734
		-21	1	6	54.819	-0.0270		1.6733
66	55.350	7	7	6	55.320	0.0299	2.9	1.6585	1.6593
		10	4	7	55.342	0.0078		1.6587
		12	0	7	55.347	0.0033		1.6586
		-15	5	9	55.355	-0.0049		1.6584
		16	5	2	55.370	-0.0204		1.6579
		-10	1	12	55.379	-0.0292		1.6577
67	55.960	-4	1	12	55.934	0.0255	1.7	1.6419	1.6426
		-15	6	8	55.934	0.0253		1.6425
		-19	5	3	55.936	0.0237		1.6425
		5	9	4	55.939	0.0210		1.6424
		10	8	3	55.940	0.0194		1.6424
		15	4	4	55.942	0.0176		1.6423
		-20	4	5	55.945	0.0145		1.6423
		-7	7	9	55.954	0.0054		1.6420
		-9	2	12	55.957	0.0025		1.6419
		-20	4	3	55.970	-0.0103		1.6416
		4	5	9	55.971	-0.0117		1.6415
		2	0	11	55.972	-0.0123		1.6415
		15	7	0	55.983	-0.0236		1.6412
		-20	2	8	55.985	-0.0254		1.6412
		14	5	4	55.989	-0.0296		1.6411
68	56.550	2	6	9	56.526	0.0242	8.4	1.6261	1.6268
		-3	1	12	56.539	0.0108		1.6264
		-7	9	6	56.549	0.0009		1.6261
		-19	5	2	56.550	0.0007		1.6261
		6	10	0	56.553	-0.0033		1.6260
		-18	6	4	56.557	-0.0071		1.6259
		19	0	2	56.560	-0.0096		1.6259
		6	4	9	56.569	-0.0189		1.6256
69	57.273	-17	6	7	57.243	0.0298	6.2	1.6073	1.6081
		-7	3	12	57.257	0.0164		1.6077
		10	7	5	57.258	0.0146		1.6077
		-19	4	8	57.260	0.0127		1.6076
		-8	8	8	57.264	0.0086		1.6075
		1	3	11	57.268	0.0056		1.6074
		6	1	10	57.277	-0.0035		1.6072
		14	2	6	57.281	-0.0078		1.6071
		-2	1	12	57.285	-0.0123		1.6070
		-15	3	11	57.289	-0.0158		1.6069
		-4	10	4	57.293	-0.0201		1.6068
70	57.982	17	5	2	57.964	0.0180	2.8	1.5893	1.5898
		17	2	4	57.969	0.0131		1.5896
		2	5	10	57.981	0.0010		1.5893
		-17	7	3	57.989	-0.0068		1.5891
		-6	10	4	58.003	-0.0206		1.5888
		16	5	3	58.006	-0.0235		1.5887
71	58.406	-10	8	8	58.393	0.0130	3.1	1.5788	1.5791
		-17	7	2	58.407	-0.0011		1.5788
		-4	9	7	58.417	-0.0112		1.5785
		7	9	4	58.418	-0.0121		1.5785
		-5	9	7	58.424	-0.0186		1.5783
		-8	10	3	58.426	-0.0206		1.5783
		4	7	8	58.427	-0.0214		1.5783
72	59.001	-15	8	5	58.981	0.0198	1.5	1.5643	1.5648
		-1	2	12	58.996	0.0053		1.5644
		18	3	3	58.999	0.0021		1.5643
		-19	6	3	59.005	-0.0043		1.5642

		-15	8	1	59.017	-0.0161			1.5639
		-2	10	5	59.018	-0.0172			1.5639
		-22	2	2	59.025	-0.0236			1.5637
		-21	4	6	59.031	-0.0297			1.5636
73	71.755	-9	8	12	71.730	0.0247	2.6	1.3144	1.3148
		-19	1	14	71.746	0.0095			1.3145
		-24	6	6	71.749	0.0056			1.3145
		-21	7	9	71.750	0.0051			1.3145
		-20	8	8	71.755	0.0003			1.3144
		-7	9	11	71.756	-0.0006			1.3144
		-12	5	14	71.756	-0.0011			1.3144
		-17	10	5	71.763	-0.0077			1.3143
		-10	12	3	71.774	-0.0187			1.3141
		21	6	2	71.775	-0.0204			1.3141
		21	5	3	71.778	-0.0225			1.3140
		-20	5	12	71.778	-0.0231			1.3140
		-6	8	12	71.779	-0.0240			1.3140
		-10	12	1	71.785	-0.0295			1.3139
74	72.680	7	12	3	72.659	0.0216	2.0	1.2999	1.3002
		-1	11	8	72.659	0.0211			1.3002
		25	3	0	72.660	0.0207			1.3002
		1	7	12	72.668	0.0120			1.3001
		8	9	8	72.671	0.0097			1.3001
		21	7	1	72.672	0.0089			1.3000
		25	0	1	72.673	0.0074			1.3000
		-4	5	14	72.675	0.0051			1.3000
		21	4	4	72.678	0.0027			1.3000
		-12	3	15	72.688	-0.0074			1.2998
		-27	1	8	72.698	-0.0181			1.2996
		-15	10	8	72.699	-0.0182			1.2996
		-3	13	1	72.704	-0.0232			1.2996
		-23	6	9	72.708	-0.0273			1.2995
		-7	3	15	72.709	-0.0284			1.2995
75	74.055	-4	13	3	74.028	0.0266	1.4	1.2792	1.2795
		19	4	6	74.031	0.0238			1.2795
		-10	4	15	74.033	0.0215			1.2795
		3	13	2	74.034	0.0205			1.2795
		-9	4	15	74.037	0.0174			1.2794
		-1	9	11	74.045	0.0096			1.2793
		13	11	2	74.048	0.0067			1.2793
		20	2	6	74.051	0.0031			1.2792
		-9	12	6	74.052	0.0023			1.2792
		10	6	10	74.056	-0.0012			1.2791
		-13	9	11	74.059	-0.0044			1.2791
		-12	12	2	74.060	-0.0054			1.2791
		11	8	8	74.065	-0.0105			1.2790
		-3	7	13	74.074	-0.0194			1.2789
		-7	6	14	74.079	-0.0242			1.2788
		-19	8	10	74.083	-0.0285			1.2787
76	77.304	7	11	7	77.275	0.0286	1.4	1.2333	1.2337
		7	3	13	77.277	0.0266			1.2337
		27	1	0	77.277	0.0262			1.2336
		9	12	4	77.278	0.0253			1.2336
		-4	12	8	77.283	0.0200			1.2336
		-25	3	12	77.284	0.0200			1.2336
		-11	7	14	77.287	0.0168			1.2335
		9	13	0	77.291	0.0130			1.2335
		-27	5	6	77.298	0.0057			1.2334
		8	10	8	77.299	0.0043			1.2334
		-26	6	4	77.300	0.0037			1.2333

		-11	12	7	77.312	-0.0083		1.2332
		-27	0	11	77.314	-0.0104		1.2332
		-29	0	6	77.316	-0.0123		1.2331
		8	1	13	77.318	-0.0145		1.2331
		18	9	3	77.322	-0.0187		1.2330
		-25	6	9	77.324	-0.0201		1.2330
77	78.054	-8	11	10	78.025	0.0292	1.4 1.2233	1.2237
		5	7	12	78.027	0.0272		1.2237
		20	6	5	78.030	0.0240		1.2236
		0	3	15	78.032	0.0220		1.2236
		-14	8	13	78.039	0.0150		1.2235
		8	2	13	78.040	0.0139		1.2235
		-25	0	13	78.058	-0.0039		1.2233
		-13	7	14	78.061	-0.0070		1.2232
		3	9	11	78.061	-0.0070		1.2232
		-15	5	15	78.079	-0.0247		1.2230
		1	2	15	78.080	-0.0262		1.2230
78	79.130	-16	11	8	79.104	0.0260	0.9 1.2093	1.2097
		-11	13	1	79.108	0.0228		1.2096
		13	7	9	79.121	0.0096		1.2095
		-20	10	7	79.128	0.0029		1.2094
		20	5	6	79.131	-0.0007		1.2093
		-29	1	3	79.135	-0.0046		1.2093
		-15	3	16	79.139	-0.0090		1.2092
		25	4	2	79.149	-0.0187		1.2091
		-28	4	8	79.157	-0.0266		1.2090
79	80.146	18	9	4	80.118	0.0280	1.2 1.1966	1.1969
		9	2	13	80.122	0.0245		1.1969
		-22	1	15	80.124	0.0224		1.1968
		-6	12	9	80.125	0.0216		1.1968
		-12	13	3	80.129	0.0175		1.1968
		-26	7	5	80.130	0.0164		1.1968
		-29	3	4	80.133	0.0133		1.1967
		-5	6	15	80.134	0.0124		1.1967
		-23	5	13	80.138	0.0078		1.1967
		16	1	10	80.139	0.0074		1.1966
		-16	12	3	80.147	-0.0003		1.1965
		-16	7	14	80.148	-0.0019		1.1965
		-16	9	12	80.148	-0.0020		1.1965
		-5	12	9	80.152	-0.0056		1.1965
		17	8	6	80.160	-0.0135		1.1964
		-7	9	13	80.166	-0.0199		1.1963
		8	6	12	80.175	-0.0288		1.1962
80	80.756	-26	7	7	80.727	0.0285	0.4 1.1891	1.1894
		17	9	5	80.732	0.0235		1.1893
		-17	8	13	80.733	0.0227		1.1893
		24	6	2	80.736	0.0201		1.1893
		-28	5	4	80.740	0.0159		1.1892
		-1	5	15	80.741	0.0149		1.1892
		-30	1	6	80.746	0.0098		1.1892
		-1	0	16	80.749	0.0073		1.1891
		13	6	10	80.752	0.0042		1.1891
		23	3	5	80.753	0.0033		1.1891
		-16	12	5	80.754	0.0015		1.1891
		-4	6	15	80.756	-0.0002		1.1890
		-3	13	7	80.767	-0.0114		1.1889
		7	11	8	80.768	-0.0124		1.1889
		14	2	11	80.772	-0.0158		1.1889
		-5	10	12	80.772	-0.0160		1.1889
		23	7	2	80.774	-0.0180		1.1888

		-9	12	9	80.785	-0.0292			1.1887
81	81.332	-28	5	8	81.305	0.0266	0.6	1.1821	1.1824
		-6	14	3	81.306	0.0259			1.1824
		9	3	13	81.314	0.0183			1.1823
		1	8	13	81.315	0.0169			1.1823
		-27	5	10	81.316	0.0162			1.1823
		21	2	7	81.317	0.0152			1.1823
		-30	0	4	81.318	0.0134			1.1822
		10	12	5	81.324	0.0074			1.1822
		-19	2	16	81.327	0.0049			1.1821
82	83.002	-2	11	11	82.972	0.0298	1.2	1.1625	1.1628
		-21	6	14	82.975	0.0265			1.1628
		9	4	13	82.976	0.0261			1.1628
		-12	11	11	82.983	0.0184			1.1627
		8	0	14	82.984	0.0176			1.1627
		-3	14	5	82.987	0.0146			1.1627
		-14	13	2	82.988	0.0139			1.1626
		13	10	7	82.992	0.0096			1.1626
		-20	5	15	83.004	-0.0025			1.1625
		-27	7	5	83.005	-0.0031			1.1624
		-24	9	3	83.007	-0.0056			1.1624
		-7	2	17	83.008	-0.0059			1.1624
		11	12	5	83.008	-0.0060			1.1624
		27	5	0	83.010	-0.0078			1.1624
		9	10	9	83.011	-0.0089			1.1624
		15	9	7	83.022	-0.0202			1.1623
		13	1	12	83.024	-0.0219			1.1622
		27	2	2	83.024	-0.0223			1.1622
		-4	14	5	83.027	-0.0250			1.1622
		-27	7	6	83.030	-0.0279			1.1622
83	83.917	11	5	12	83.889	0.0287	0.5	1.1521	1.1524
		-31	0	7	83.893	0.0245			1.1524
		11	1	13	83.907	0.0107			1.1522
		25	6	2	83.907	0.0106			1.1522
		20	3	8	83.909	0.0086			1.1522
		-18	10	11	83.909	0.0084			1.1522
		-24	9	2	83.911	0.0066			1.1522
		-28	6	8	83.915	0.0028			1.1521
		-30	1	2	83.915	0.0020			1.1521
		-28	5	10	83.916	0.0019			1.1521
		-27	6	10	83.925	-0.0075			1.1520
		0	10	12	83.926	-0.0081			1.1520
		11	11	7	83.927	-0.0095			1.1520
		-14	3	17	83.930	-0.0130			1.1520
		8	2	14	83.931	-0.0138			1.1520
		-29	5	4	83.934	-0.0165			1.1519
		-18	11	9	83.941	-0.0236			1.1519
84	85.914	-18	9	13	85.895	0.0192	1.0	1.1304	1.1306
		-19	12	3	85.895	0.0190			1.1306
		24	0	6	85.901	0.0129			1.1305
		-7	8	15	85.904	0.0106			1.1305
		9	14	2	85.907	0.0078			1.1305
		-2	15	1	85.907	0.0077			1.1305
		-8	14	6	85.914	0.0004			1.1304
		-26	6	12	85.914	-0.0001			1.1304
		3	5	15	85.915	-0.0004			1.1304
		-31	3	6	85.918	-0.0041			1.1303
		-2	0	17	85.924	-0.0095			1.1303
		4	12	9	85.925	-0.0104			1.1303
		-28	7	6	85.932	-0.0173			1.1302

```
                19   9   5    85.934   -0.0192                    1.1302
               -23   1  16    85.934   -0.0193                    1.1302
               -28   4  12    85.934   -0.0201                    1.1302
                 6  14   4    85.937   -0.0230                    1.1301
                14  12   4    85.940   -0.0253                    1.1301
 85    88.768    28   0   3    88.740    0.0281     2.9   1.1013    1.1015
                20   3   9    88.741    0.0268                    1.1015
                28   5   1    88.742    0.0263                    1.1015
                 0  10  13    88.748    0.0205                    1.1015
                 1   7  15    88.751    0.0171                    1.1014
                14  12   5    88.760    0.0086                    1.1014
                 9   8  12    88.776   -0.0073                    1.1012
               -24  10   8    88.779   -0.0111                    1.1012
               -28   2  14    88.782   -0.0142                    1.1011
                15  11   6    88.784   -0.0158                    1.1011
               -27   8   2    88.786   -0.0177                    1.1011
               -15   2  18    88.789   -0.0209                    1.1011

 Average delta(2Theta) = 0.005
 Maximum delta(2Theta) = 0.022 ( peak 22 ) = 4.9 * average

 Figure of Merit F(30) = 10.2 ( 0.006, 504 )

 Durbin-Watson serial correlation = 1.979

 Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 3.1199e-005

 Calculated lines denoted by '?' preceding the indices fit
 more than one observed line and should be reason for contemplation.
```

Tabelle 52. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $Na_{25}Si_{35}As_{55}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0074(3)	0.0126(3)	0.0134(4)	-0.0001(2)	0.0046(3)	0.0001(3)
As2	0.0080(3)	0.0132(3)	0.0133(4)	0.0006(2)	0.0045(3)	0.0002(3)
As3	0.0077(3)	0.0120(3)	0.0125(4)	-0.0008(2)	0.0043(3)	-0.0005(3)
As4	0.0102(4)	0.0124(4)	0.0123(5)	0	0.0029(4)	0
As5	0.0112(3)	0.0150(3)	0.0127(4)	-0.0032(2)	0.0055(3)	-0.0014(3)
As6	0.0103(3)	0.0134(3)	0.0175(4)	-0.0006(2)	0.0075(3)	-0.0006(3)
As7	0.0082(3)	0.0127(3)	0.0127(4)	0.0007(2)	0.0043(3)	0.0002(3)
As8	0.0087(3)	0.0130(3)	0.0129(4)	0.0008(2)	0.0047(3)	-0.0001(3)
As9	0.0110(3)	0.0147(3)	0.0127(4)	0.0024(2)	0.0054(3)	0.0009(3)
As10	0.0079(3)	0.0137(3)	0.0130(4)	0.0004(2)	0.0045(3)	-0.0003(3)
As11	0.0091(3)	0.0183(3)	0.0152(4)	-0.0004(3)	0.0032(3)	-0.0041(3)
As12	0.0082(3)	0.0125(3)	0.0125(4)	0.0002(2)	0.0038(3)	0.0000(3)
As13	0.0108(3)	0.0133(3)	0.0131(4)	-0.0012(2)	0.0036(3)	-0.0014(3)
As14	0.0114(3)	0.0132(3)	0.0132(4)	0.0004(2)	0.0030(3)	-0.0005(3)
As15	0.0093(3)	0.0132(3)	0.0128(4)	0.0002(2)	0.0042(3)	-0.0002(3)
As16	0.0076(3)	0.0169(3)	0.0165(4)	0.0009(2)	0.0035(3)	-0.0036(3)
As17	0.0084(3)	0.0126(3)	0.0125(4)	0.0001(2)	0.0041(3)	-0.0005(3)
As18	0.0085(3)	0.0142(3)	0.0131(4)	0.0005(2)	0.0045(3)	0.0003(3)
As19	0.0087(3)	0.0221(4)	0.0161(4)	0.0019(3)	0.0036(3)	-0.0052(3)
As20	0.0081(3)	0.0124(3)	0.0130(4)	0.0001(2)	0.0040(3)	-0.0001(3)

As21	0.0089(3)	0.0137(3)	0.0132(4)	-0.0016(2)	0.0048(3)	-0.0012(3)
As22	0.0092(3)	0.0129(3)	0.0129(4)	-0.0010(2)	0.0042(3)	-0.0007(3)
As23	0.0088(3)	0.0130(3)	0.0153(4)	-0.0003(2)	0.0054(3)	-0.0001(3)
As24	0.0098(3)	0.0124(3)	0.0171(4)	0.0000(2)	0.0072(3)	0.0001(3)
As25	0.0106(3)	0.0149(3)	0.0128(4)	0.0013(2)	0.0042(3)	0.0011(3)
As26	0.0112(3)	0.0156(3)	0.0128(4)	-0.0032(2)	0.0047(3)	-0.0006(3)
As27	0.0090(3)	0.0138(3)	0.0142(4)	-0.0003(2)	0.0047(3)	0.0003(3)
As28	0.0149(3)	0.0207(3)	0.0129(4)	-0.0071(3)	0.0062(3)	-0.0025(3)
Si1	0.0076(7)	0.0129(7)	0.0131(9)	-0.0007(6)	0.0032(6)	-0.0005(6)
Si2	0.0105(10)	0.0130(10)	0.0137(12)	0	0.0052(9)	0
Si3	0.0083(7)	0.0134(7)	0.0159(9)	-0.0018(6)	0.0059(6)	-0.0011(7)
Si4	0.0106(7)	0.0133(7)	0.0129(9)	0.0012(6)	0.0045(6)	0.0003(7)
Si5	0.0089(7)	0.0132(7)	0.0136(9)	-0.0006(6)	0.0046(6)	0.0001(7)
Si6	0.0106(7)	0.0126(7)	0.0136(9)	-0.0002(6)	0.0049(6)	0.0013(7)
Si7	0.0095(7)	0.0140(8)	0.0130(9)	0.0007(6)	0.0046(6)	-0.0002(7)
Si8	0.0094(7)	0.0139(8)	0.0150(9)	-0.0006(6)	0.0041(6)	-0.0020(7)
Si9	0.0082(7)	0.0129(7)	0.0129(9)	-0.0004(6)	0.0043(6)	-0.0006(6)
Si10	0.0088(7)	0.0122(7)	0.0134(9)	0.0004(6)	0.0043(6)	0.0013(6)
Si11	0.0088(7)	0.0130(7)	0.0137(9)	0.0000(6)	0.0042(6)	-0.0010(7)
Si12	0.0073(7)	0.0145(8)	0.0140(9)	0.0007(6)	0.0041(6)	-0.0005(7)
Si13	0.0086(7)	0.0132(7)	0.0156(9)	0.0005(6)	0.0056(6)	-0.0007(7)
Si14	0.0111(7)	0.0128(7)	0.0137(9)	-0.0002(6)	0.0060(6)	-0.0002(6)
Si15	0.0090(7)	0.0134(7)	0.0126(9)	0.0000(6)	0.0037(6)	0.0000(7)
Si16	0.0090(7)	0.0138(7)	0.0132(9)	0.0007(6)	0.0049(6)	0.0001(7)
Si17	0.0085(7)	0.0125(7)	0.0132(9)	-0.0008(6)	0.0043(6)	-0.0008(6)
Si18	0.0080(7)	0.0139(7)	0.0146(9)	-0.0001(6)	0.0044(6)	-0.0021(7)
Si19	0.0087(7)	0.0144(8)	0.0149(9)	-0.0008(6)	0.0044(6)	-0.0021(7)
Si20	0.0089(7)	0.0125(7)	0.0158(9)	-0.0011(6)	0.0067(6)	-0.0026(7)
Na3	0.0226(12)	0.0204(13)	0.0193(15)	-0.0058(11)	0.0062(11)	-0.0022(11)
Na4	0.0222(13)	0.0234(14)	0.0416(19)	-0.0055(11)	0.0242(13)	-0.0080(13)
Na5	0.0426(17)	0.0312(16)	0.0278(18)	0.0196(14)	0.0104(14)	0.0083(14)
Na6	0.031(2)	0.0175(19)	0.048(3)	0	-0.010(2)	0
Na7	0.0152(11)	0.0207(12)	0.0241(15)	0.0046(10)	0.0096(11)	-0.0005(11)
Na8	0.0230(13)	0.0321(15)	0.039(2)	-0.0131(12)	0.0188(13)	-0.0168(14)
Na9	0.0215(13)	0.063(2)	0.0161(16)	0.0126(14)	0.0036(12)	-0.0031(15)
Na10	0.0194(17)	0.162(6)	0.034(3)	0.000(2)	0.0106(15)	-0.042(3)
Na11	0.0247(18)	0.030(2)	0.108(4)	-0.0065(14)	0.020(2)	-0.039(2)
Na12	0.026(4)	0.039(4)	0.031(5)	-0.022(3)	0.020(3)	-0.018(3)
Na13	0.049(5)	0.028(3)	0.036(4)	0.014(3)	0.025(3)	-0.003(3)
Na14	0.036(3)	0.030(3)	0.029(4)	0.011(2)	0.009(3)	0.012(2)
Na15	0.049(4)	0.024(3)	0.012(3)	0.015(3)	-0.005(2)	-0.001(2)
Na16	0.037(3)	0.026(3)	0.017(4)	0.007(3)	0.008(2)	0.002(2)
Na17	0.042(7)	0.033(5)	0.023(6)	-0.018(4)	-0.001(4)	0.009(4)
Na18	0.091(11)	0.029(5)	0.062(8)	0.012(5)	0.067(8)	0.000(5)

Na19	0.025(6)	0.26(3)	0.037(9)	0.011(10)	0.018(6)	0.039(13)
Na20	0.10(3)	0.044(12)	0.040(12)	-0.061(15)	0.046(12)	-0.033(9)

11.8 Anhang zu $NaSi_2As_3$

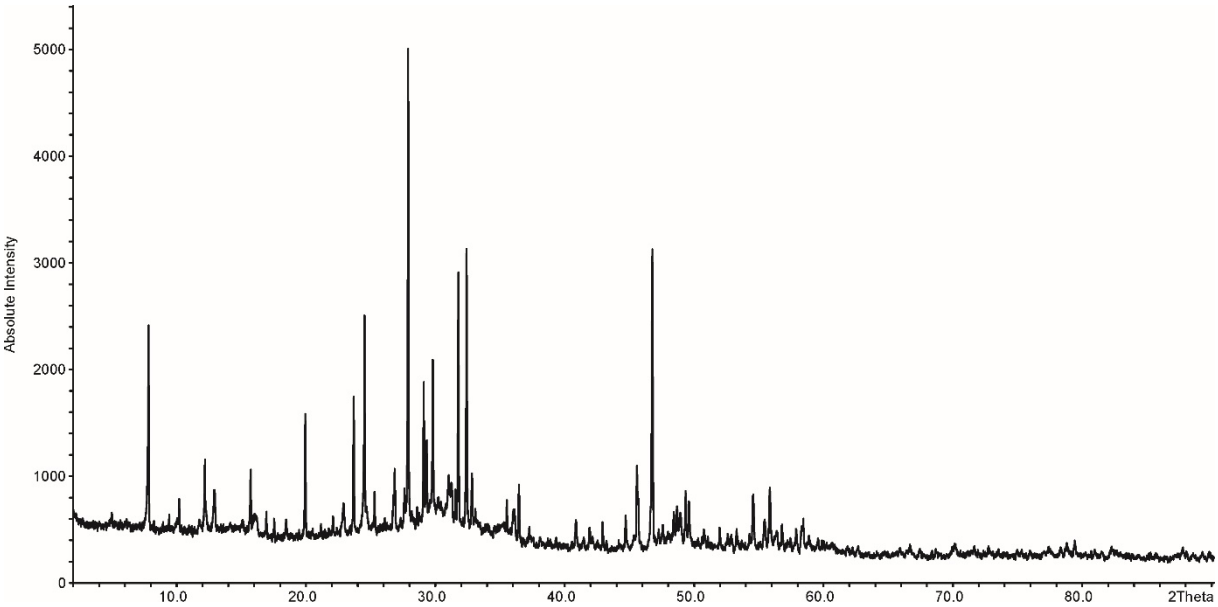


Abbildung 100. Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $NaSi_2As_3$.

Tabelle 53. Reflexliste der Verbindung $NaSi_2As_3$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 76

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0062 (refineable)

Symmetry : Tetragonal I
Spacegroup : I 41/a (No. 88)

Initial cell parameters :
Cell_A : 19.8788
Cell_C : 37.5280

Refined cell parameters :
Cell_A : 19.8788(22)
Cell_C : 37.528(13)
Cell_Volume: 14829.9(64)

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

2Theta zeropoint : -0.006(4)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	5.017	1	0	1	5.026	-0.0096	1.6	17.6002	17.5666
2	7.848	1	1	2	7.852	-0.0042	37.1	11.2560	11.2499
3	10.211	2	1	1	10.217	-0.0060	6.4	8.6557	8.6507
4	12.209	2	1	3	12.204	0.0045	10.8	7.2438	7.2465
5	15.133	3	0	3	15.118	0.0146	2.3	5.8499	5.8555
6	15.738	2	2	4	15.742	-0.0040	11.3	5.6264	5.6250
7	16.958	3	1	4	16.964	-0.0064	5.1	5.2243	5.2223
8	17.563	3	2	3	17.565	-0.0019	3.6	5.0457	5.0451
9	18.490	4	0	2	18.454	0.0361	3.8	4.7948	4.8041
10	19.964	1	1	8	19.937	0.0270	24.9	4.4438	4.4498
		4	2	0	19.959	0.0056			4.4450
		3	2	5	19.966	-0.0018			4.4434
11	22.107	4	2	4	22.111	-0.0043	3.8	4.0178	4.0170
12	23.706	3	3	6	23.707	-0.0013	29.6	3.7502	3.7500
13	24.543	1	1	10	24.532	0.0116	44.2	3.6241	3.6258
		4	2	6	24.549	-0.0060			3.6233
14	25.326	4	4	0	25.324	0.0018	8.6	3.5139	3.5141
		5	0	5	25.330	-0.0041			3.5133
		2	0	10	25.348	-0.0218			3.5109
15	26.773	3	2	9	26.785	-0.0118	6.8	3.3272	3.3257
16	26.884	3	3	8	26.872	0.0117	13.4	3.3137	3.3151
		6	0	0	26.888	-0.0044			3.3131
		5	2	5	26.894	-0.0100			3.3125
		2	2	10	26.911	-0.0268			3.3104
17	27.625	4	2	8	27.624	0.0015	5.4	3.2264	3.2266
		3	1	10	27.661	-0.0360			3.2223
18	27.913	5	0	7	27.916	-0.0028	100.0	3.1938	3.1935
19	29.124	4	4	6	29.124	0.0000	27.6	3.0637	3.0637
20	29.348	5	2	7	29.352	-0.0043	17.2	3.0408	3.0404

21	29.821	6	1	5	29.794	0.0275	32.0	2.9936	2.9963
		4	0	10	29.809	0.0123			2.9948
		5	3	6	29.824	-0.0024			2.9934
22	31.075	5	0	9	31.055	0.0200	9.3	2.8756	2.8774
23	31.570	7	0	1	31.569	0.0004	5.4	2.8317	2.8317
24	31.790	4	4	8	31.791	-0.0007	57.2	2.8125	2.8125
25	32.434	5	3	8	32.439	-0.0041	65.6	2.7582	2.7578
		6	4	0	32.452	-0.0177			2.7567
		6	3	5	32.457	-0.0224			2.7563
26	32.857	7	2	1	32.860	-0.0035	12.4	2.7237	2.7234
27	33.114	6	0	8	33.075	0.0394	3.1	2.7031	2.7062
		5	1	10	33.106	0.0075			2.7037
28	35.543	5	3	10	35.548	-0.0043	6.7	2.5237	2.5234
		6	4	6	35.560	-0.0169			2.5226
29	36.033	5	4	9	36.039	-0.0054	6.6	2.4905	2.4902
30	36.144	8	0	0	36.118	0.0261	3.9	2.4831	2.4849
		6	0	10	36.135	0.0090			2.4837
		1	0	15	36.157	-0.0125			2.4823
31	36.487	8	1	1	36.490	-0.0034	13.2	2.4606	2.4604
32	37.287	7	1	8	37.258	0.0288	2.9	2.4096	2.4114
		8	2	0	37.270	0.0168			2.4107
		6	5	5	37.274	0.0126			2.4104
		6	2	10	37.287	0.0001			2.4096
		7	3	6	37.299	-0.0119			2.4089
		2	1	15	37.308	-0.0208			2.4083
33	38.105	6	1	11	38.101	0.0049	1.6	2.3597	2.3600
		4	0	14	38.113	-0.0074			2.3593
34	39.349	8	3	3	39.359	-0.0099	2.0	2.2880	2.2874
35	40.890	8	4	2	40.854	0.0363	6.9	2.2052	2.2071
		9	0	1	40.895	-0.0053			2.2049
36	41.478	9	0	3	41.482	-0.0037	2.6	2.1753	2.1751
37	41.947	9	2	1	41.936	0.0116	3.9	2.1520	2.1526
38	42.531	9	2	3	42.510	0.0210	1.5	2.1238	2.1248
		8	1	9	42.562	-0.0305			2.1224
39	42.951	8	5	1	42.955	-0.0041	6.4	2.1040	2.1038
40	44.732	7	0	13	44.729	0.0028	7.5	2.0243	2.0245
41	45.619	9	1	8	45.587	0.0317	17.8	1.9870	1.9883
		10	0	0	45.598	0.0215			1.9879
		6	6	10	45.612	0.0073			1.9873
		9	3	6	45.622	-0.0029			1.9869
		6	1	15	45.630	-0.0103			1.9866
42	46.786	7	1	14	46.789	-0.0027	78.9	1.9401	1.9400
		10	2	2	46.819	-0.0327			1.9388
43	47.281	8	3	11	47.249	0.0321	3.0	1.9210	1.9222
		6	4	14	47.259	0.0218			1.9218
		9	5	2	47.289	-0.0080			1.9207
44	47.587	8	2	12	47.588	-0.0014	3.8	1.9093	1.9093
		6	5	13	47.592	-0.0048			1.9091
		10	2	4	47.608	-0.0211			1.9085
45	48.453	7	0	15	48.451	0.0023	5.8	1.8772	1.8773
		0	0	20	48.475	-0.0213			1.8764
46	48.706	8	7	1	48.715	-0.0089	8.1	1.8680	1.8677
47	48.953	1	1	20	48.933	0.0199	7.3	1.8592	1.8599
		3	2	19	48.946	0.0069			1.8594
		7	5	12	48.972	-0.0187			1.8585
48	49.364	7	7	8	49.325	0.0389	12.3	1.8447	1.8460
		10	4	0	49.334	0.0293			1.8457
		10	3	5	49.338	0.0259			1.8456
		9	5	6	49.357	0.0063			1.8449
		7	2	15	49.364	-0.0007			1.8447

		2	0	20	49.388	-0.0240		1.8438
49	49.620	10	4	2	49.589	0.0315	9.9	1.8357	1.8368
		9	6	1	49.624	-0.0043		1.8356
50	52.011	8	8	0	52.004	0.0066	4.1	1.7569	1.7571
		11	0	5	52.007	0.0033		1.7570
		10	0	10	52.017	-0.0063		1.7567
		8	1	15	52.033	-0.0223		1.7562
51	52.626	9	6	7	52.602	0.0243	2.6	1.7377	1.7385
		6	2	18	52.637	-0.0107		1.7374
		9	4	11	52.646	-0.0195		1.7371
52	53.306	10	4	8	53.294	0.0128	3.9	1.7172	1.7175
		9	5	10	53.315	-0.0089		1.7169
		7	2	17	53.322	-0.0156		1.7167
53	54.316	11	2	7	54.315	0.0013	2.9	1.6876	1.6876
54	54.586	11	1	8	54.571	0.0156	14.0	1.6799	1.6803
		11	3	6	54.601	-0.0147		1.6795
55	55.461	11	4	5	55.423	0.0384	7.2	1.6554	1.6565
		10	4	10	55.432	0.0291		1.6562
		9	0	15	55.448	0.0138		1.6558
		4	4	20	55.469	-0.0077		1.6552
56	55.871	8	1	17	55.856	0.0155	15.4	1.6443	1.6447
		10	6	6	55.858	0.0132		1.6446
		5	3	20	55.886	-0.0147		1.6439
		6	3	19	55.898	-0.0266		1.6435
57	56.354	10	1	13	56.338	0.0155	4.0	1.6313	1.6317
		12	0	4	56.353	0.0010		1.6313
58	56.820	11	4	7	56.819	0.0009	5.3	1.6190	1.6191
59	57.903	10	7	5	57.895	0.0079	4.7	1.5913	1.5915
		8	8	10	57.904	-0.0010		1.5913
		11	5	6	57.912	-0.0096		1.5911
60	58.891	9	5	14	58.901	-0.0103	2.0	1.5669	1.5667
		12	4	2	58.926	-0.0358		1.5661
61	59.584	6	4	20	59.550	0.0340	1.9	1.5504	1.5512
		9	6	13	59.587	-0.0028		1.5503
		12	4	4	59.601	-0.0168		1.5500
62	60.281	12	1	9	60.244	0.0362	0.8	1.5341	1.5349
		4	4	22	60.260	0.0209		1.5346
63	62.679	9	9	8	62.640	0.0385	1.9	1.4810	1.4819
		12	6	0	62.649	0.0303		1.4817
		13	2	5	62.651	0.0274		1.4816
		13	1	6	62.668	0.0107		1.4813
		9	6	15	62.674	0.0046		1.4811
		8	2	20	62.694	-0.0153		1.4807
64	65.924	14	0	2	65.919	0.0048	1.7	1.4158	1.4159
		14	1	1	65.949	-0.0250		1.4153
65	66.681	11	5	14	66.647	0.0336	2.2	1.4015	1.4022
		14	2	2	66.671	0.0098		1.4017
66	67.452	14	3	1	67.448	0.0043	1.6	1.3874	1.3874
67	68.734	14	3	5	68.697	0.0374	1.1	1.3646	1.3652
		11	9	6	68.713	0.0214		1.3650
		10	7	15	68.718	0.0157		1.3649
		10	0	20	68.737	-0.0033		1.3645
		6	1	25	68.762	-0.0277		1.3641
68	70.158	12	2	16	70.133	0.0250	2.8	1.3403	1.3407
		11	9	8	70.157	0.0018		1.3404
		0	0	28	70.161	-0.0025		1.3403
		11	6	15	70.189	-0.0302		1.3398
69	73.520	15	3	4	73.513	0.0068	1.1	1.2871	1.2872
		15	0	7	73.560	-0.0397		1.2865
70	74.967	11	11	4	74.943	0.0237	1.2	1.2658	1.2662

```
                13   8   7    74.990   -0.0225                  1.2655
 71    75.304    8   3  25    75.278    0.0258     1.1   1.2610  1.2614
                12   8  12    75.284    0.0192                  1.2613
                12  10   4    75.299    0.0041                  1.2611
 72    78.360    10   2  24   78.327    0.0329     1.5   1.2193  1.2197
                11   3  22    78.360    0.0002                  1.2193
                13   5  16    78.364   -0.0044                  1.2192
 73    78.813    14   5  13   78.819   -0.0058     2.6   1.2134  1.2133
                 4   0  30    78.838   -0.0250                  1.2131
 74    79.439    10   6  22   79.412    0.0272     3.5   1.2054  1.2058
                14   2  16    79.416    0.0226                  1.2057
                 6   4  28    79.443   -0.0037                  1.2054
                16   4   0    79.446   -0.0071                  1.2053
                16   3   5    79.449   -0.0096                  1.2053
                12  10  10    79.456   -0.0173                  1.2052
 75    81.523    15   6   9   81.492    0.0304     1.2   1.1798  1.1802
                12   2  22    81.506    0.0170                  1.1800
                14   4  16    81.510    0.0125                  1.1799
                 8   0  28    81.536   -0.0137                  1.1796
                14   9   5    81.542   -0.0195                  1.1796
                16   0  10    81.550   -0.0272                  1.1795
                15   7   6    81.557   -0.0346                  1.1794
                14   5  15    81.563   -0.0400                  1.1793
 76    82.418    7   2  29   82.404    0.0138     1.6   1.1692  1.1694
                15   3  14    82.408    0.0102                  1.1694
                12  12   2    82.430   -0.0119                  1.1691
                17   0   1    82.457   -0.0393                  1.1688

Average delta(2Theta) = 0.006
Maximum delta(2Theta) = 0.036 ( peak 9 ) = 5.7 * average

Figure of Merit F(30) = 30.5 ( 0.006, 160 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.944 ( not significant )

Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 7.5663e-005
```

Tabelle 54 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij}/Å^2 von $NaSi_2As_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0140(5)	0.0144(5)	0.0086(5)	-0.0059(5)	0	0
As2	0.0103(4)	0.0111(4)	0.0093(3)	0.0012(3)	0.0002(3)	0.0005(3)
As3	0.0114(4)	0.0101(4)	0.0097(3)	0.0004(3)	0.0017(3)	-0.0005(3)
As4	0.0109(4)	0.0097(4)	0.0094(3)	-0.0014(3)	-0.0006(3)	-0.0008(3)
As5	0.0093(4)	0.0111(4)	0.0097(3)	0.0011(3)	0.0004(3)	-0.0005(3)
As6	0.0112(4)	0.0087(4)	0.0122(4)	0.0002(3)	-0.0032(3)	-0.0008(3)
As7	0.0096(4)	0.0106(4)	0.0128(4)	-0.0015(3)	0.0001(3)	0.0013(3)
As8	0.0121(4)	0.0123(4)	0.0086(3)	0.0028(3)	0.0003(3)	-0.0003(3)
As9	0.0118(4)	0.0109(4)	0.0101(3)	0.0002(3)	0.0005(3)	-0.0002(3)
As10	0.0113(4)	0.0100(4)	0.0101(3)	0.0006(3)	0.0012(3)	0.0008(3)
As11	0.0090(4)	0.0087(3)	0.0083(3)	0.0008(3)	0.0000(3)	-0.0002(3)
As12	0.0103(4)	0.0102(4)	0.0092(3)	-0.0016(3)	-0.0006(3)	0.0000(3)
As13	0.0114(4)	0.0094(4)	0.0077(3)	-0.0022(3)	0.0005(3)	-0.0003(3)

As14	0.0120(4)	0.0100(4)	0.0109(3)	-0.0011(3)	0.0017(3)	0.0008(3)
As15	0.0113(4)	0.0108(4)	0.0123(4)	0.0008(3)	-0.0026(3)	0.0009(3)
As16	0.0131(4)	0.0184(4)	0.0103(3)	0.0050(3)	-0.0014(3)	0.0010(3)
As17	0.0091(4)	0.0120(4)	0.0130(4)	-0.0009(3)	-0.0003(3)	0.0036(3)
As18	0.0132(4)	0.0094(4)	0.0145(4)	0.0010(3)	-0.0049(3)	-0.0012(3)
As19	0.0132(4)	0.0139(4)	0.0158(4)	0.0003(3)	-0.0040(3)	0.0022(3)
As20	0.0146(5)	0.0146(5)	0.0152(7)	0	0	0
Si1	-0.0089(6)	-0.0097(6)	-0.0122(6)	-0.0047(6)	-0.0030(5)	0.0023(5)
Si2	0.0008(8)	-0.0025(7)	-0.0048(7)	0.0007(7)	-0.0008(6)	0.0003(6)
Si3	0.0015(8)	0.0011(8)	-0.0002(8)	-0.0013(7)	-0.0009(6)	0.0013(6)
Si4	0.0011(8)	0.0003(8)	-0.0008(8)	0.0013(7)	0.0013(6)	0.0010(6)
Si5	0.0019(8)	0.0015(8)	0.0008(8)	0.0021(7)	-0.0012(7)	-0.0016(6)
Si6	0.0059(9)	0.0055(9)	0.0050(8)	0.0003(8)	-0.0005(7)	-0.0018(7)
Si7	0.0080(9)	0.0095(9)	0.0085(9)	0.0028(8)	-0.0017(7)	0.0002(8)
Si8	0.0106(10)	0.0083(9)	0.0095(9)	0.0003(8)	-0.0008(8)	0.0000(8)
Si9	0.0111(14)	0.0104(14)	0.0097(13)	0.0022(12)	0	0
Si10	0.0107(10)	0.0112(10)	0.0123(10)	0.0007(9)	-0.0020(8)	-0.0004(8)
Si11	0.0106(10)	0.0108(10)	0.0120(9)	0.0002(9)	-0.0015(8)	-0.0007(8)
Si12	0.0121(10)	0.0101(10)	0.0099(9)	-0.0008(9)	-0.0006(8)	0.0006(8)
Si13	0.0131(10)	0.0126(10)	0.0104(9)	-0.0037(9)	-0.0003(8)	-0.0009(8)
Na1	0.0199(16)	0.0171(16)	0.0181(15)	-0.0039(14)	0.0003(13)	0.0012(13)
Na2	0.0205(17)	0.0220(17)	0.0195(15)	-0.0013(14)	0.0046(13)	-0.0073(13)
Na3	0.0217(17)	0.0246(18)	0.0241(16)	0.0013(15)	0.0019(14)	0.0095(14)
Na4	0.030(3)	0.031(3)	0.028(2)	-0.009(2)	0.009(2)	-0.017(2)
Na5	0.0269(19)	0.053(2)	0.0306(18)	-0.0166(19)	0.0086(16)	-0.0026(18)
Na6	0.0217(18)	0.037(2)	0.0352(18)	0.0003(17)	-0.0029(15)	-0.0198(16)
Na7	0.108(4)	0.0211(19)	0.034(2)	-0.013(2)	0.006(2)	-0.0050(17)
Na8	0.045(2)	0.032(2)	0.0319(19)	-0.0092(19)	0.0168(17)	-0.0067(16)
Na9	0.040(4)	0.024(3)	0.074(5)	-0.008(3)	0.005(3)	0.021(3)
Na10	0.064(10)	0.070(11)	0.113(12)	-0.012(9)	0.005(9)	0.043(10)