Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neuer Münzmetall-Chalkogenidhalogenide, Polyphosphide und verwandter Verbindungen

Habilitationsschrift

TOM NILGES

Universität Münster

- 2007 -

ANORGANISCHE CHEMIE

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neuer Münzmetall-Chalkogenidhalogenide, Polyphosphide und verwandter Verbindungen

Habilitationsschrift zur Erlangung der *venia legendi* für das Fach Anorganische Chemie an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster

vorgelegt von TOM NILGES aus Hachenburg

Universität Münster, 16.01.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Eir	nleitung	1
2	Da	rstellungsverfahren zur Synthese von Halb- und Ionenleitern	4
3	Sil	ber(I)-(poly)chalkogenidhalogenide	6
	3.1	Einleitung	
	3.2 3.3	Strukturprinzip in Silber(I)-chalkogenidhalogeniden und verwandten Verbindungen Steuerung der Materialeigenschaften und Polymorphie in Silberionenleitern	
	3.3 3.3	3 822	15
	3.4	Strukturchemische Aspekte in Silber-Polychalkogenidhalogeniden	32
4	Po	lyphosphide	35
	4.1	Einleitung	35
	4.2	0D-, 1D- und 2D-Polyphosphidteilstrukturen	
	4.2	2.1 0D-Polyphosphide: $[M_3Sn]CuP_{10}$ ($M = Cu, Ag, Au$)	36
	4.2	2.2 1D-Polyphosphide: Tubulare Polyanionen	41
	4.2	2.3 2D-Polyphosphid: Niederdrucksynthese von schwarzem Phosphor	49
5	Mi	ünzmetall-Stannide	55
	5.1	Einleitung	55
	5.2	Münzmetall-Stannide der Zusammensetzung MM'Sn ₂	56
6		ezielle Methoden zur Strukturuntersuchung von Verbindungen mit hoher	
	Ioi	nendynamik	60
7	Zu	sammenfassung	64
8	Lit	teratur	70
9	An	shang mit kristallographischen Daten	75
	9.1	Daten von Ag ₁₉ Te ₆ Br ₇	75
	9.2	Daten von $Ag_{10}Te_{4-x}S_xBr_{3-y}X_y$ (X = Cl, I)	
	9.3	Daten von Ag ₂₃ Te ₁₂ X mit X = Cl, Br, I	
	9.4 9.5	Daten der Tieftemperatur-Messungen von Ag ₂₃ Te ₁₂ Br	
16	D.,	blikationen 1-14	
11	Pu	blikationsliste (gesamt)	91
12	Da	nksagung	93

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Teilgebiet aus der Anorganischen Chemie, der Festkörperchemie, bearbeitet, welches sich mit der Darstellung, Charakterisierung und Optimierung von kristallinen Verbindungen aus dem Bereich der sogenannten Solid State Ionics beschäftigt. Bis in die 60er Jahre des letzten Jahrhunderts basierten die in der Elektrotechnik verwendeten Materialien auf elektronenleitenden Halbleitern [Agrawal, 1999]. Ein steter Fortschritt, verbunden mit einem immensen Forschungsaufwand auf diesem Gebiet, führte zu weitreichenden Entdeckungen und Entwicklungen, die unser tägliches Leben maßgeblich beeinflussen. In Form von integrierten Schaltkreisen in der Mikroelektronik haben diese Materialien Einzug in unser tägliches Leben gefunden. Im Zeitalter der Computer sind elektronische Bauteile zu einem nicht mehr wegzudenkenden Teil der Gesellschaft und des Alltags geworden. Mit der fortschreitenden Technisierung wurden zeitgleich immer neue Anforderungen an die Energieversorgung, -erzeugung und -speicherung gestellt. In den 60er Jahre des letzten Jahrhunderts waren zur Energiespeicherung und -versorgung nur Batteriesysteme auf Flüssigelektrolytbasis vorhanden, die in der Mehrzahl auf wässrigen Systemen beruhten. Diese Systeme wurden jedoch durch begrenzte Temperaturbereiche, die Größe der Einheiten und die unzureichende Stabilität aufgrund massiver Korrosionsprobleme an den Elektroden in ihrer Einsatzfähigkeit stark eingeschränkt. Die Notwendigkeit des Ersatzes durch Festkörper-Elektrolyte wurde schnell erkannt, jedoch waren die bis dato verwendeten Verbindungen (Alkalihalogenide, Silberhalogenide) schlechte Ionenleiter mit Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-7} bis $10^{-12} \Omega^{-1}$ cm⁻¹. Der Durchbruch in der Festelektrolyt-Forschung wurde durch die Darstellung von MAg_4I_5 (M = Rb, K) [Geller, 1967] und Na- β -Alumina [Yao, 1967] erzielt, die bei Raumtemperatur mit Leitfähigkeiten von ca. $10^{-1} \Omega^{-1}$ cm⁻¹ eine effiziente Nutzung als Elektrolyte ermöglichte. Aus diesen vielversprechenden Resultaten heraus entstand ein ganz neues Teilgebiet in der Materialwissenschaft, das der Festelektrolyte oder Solid State Ionics, welches sich im Wesentlichen mit den physikalischen, chemischen und technologischen Aspekten von Festelektrolyten und deren Applikationen beschäftigt. Seit dieser Zeit ist eine Reihe von Festelektrolyten mit unterschiedlichen mobilen Spezies wie z. B. H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cu⁺, Ag⁺ auf der Kationen- und O²⁻ und F⁻ auf der Anionenseite entwickelt und untersucht worden [Funke, 1976; Agrawal, 1999; Skinner, 2003; Alberti, 2001; Yaroslavtsev, 2006; Mogensen, 2000]. Die Anwendungsgebiete sind vielschichtig und reichen von Hochleistungsbatterien, Brennstoffzellen, chemischen Sensoren und Speichermedien über thermo-

2

elektrische Konverter bis hin zu Solarzellen [Weppner, 2003; Yamamoto, 2003; Dubbe, 2003: Kozicki. 2003]. Im Bereich der Hochleistungsbatterien und -akkumulatoren wird seit der Entwicklung der Lithiumakkumulatoren zu Beginn der 1990er Jahre intensive Forschungsarbeit in die Weiterentwicklung der Festelektrolyte selbst und der Elektrodenmaterialen investiert [Fu, 2006; Besenhard, 1999]. Mit den immer schneller steigenden Anforderungen an die Kapazität, Stabilität und Zyklisierbarkeit der Batterien ist sowohl eine ingenieurstechnische Weiterentwicklung bekannter Materialien, als auch die Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen notwendig. Eine Reihe von Arbeitsgruppen beschäftigt sich mit theoretischen Untersuchungen [Bromley, 2002] zur Ionenmobilität, dem experimentellen Verständnis von Ionendynamik in Feststoffen mit elektrochemischen [Fleig, 2003; Boukamp, 2004] und NMR-spektroskopischen Methoden [Eckert, 2002] und der chemisch-materialwissenschaftlichen Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen [Sebastian, 2003; West, 2006]. Als Elektrodenmaterialen werden neben den etablierten Materialen wie lithium-intercalierter Graphit (LiC₆) und LiMO₂ (M = Co, Ni) auch Chalkogenide wie SnO [Idota, 1997], Phosphide wie Zn₃P₂ [Bichat, 2005], sowie intermetallische Phasen wie Cu₆Sn₅ [Vaughey, 1999] als potentielle Ersatzmaterialen untersucht. Die vorliegende Arbeit setzt bei den drei letztgenannten Stoffklassen an und hat den Anspruch, den aufgeführten Stoffklassen neue Verbindungen hinzuzufügen, diese zu untersuchen und bezüglich der physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Einleitend wird ein geeignetes Synthesekonzept beschrieben, das auf der Verwendung von Mineralisatoren als Reaktionsvermittler und -promotor beruht. Dieses Konzept zieht sich durch nahezu alle Themenbereiche der Arbeit und stellt damit die Grundlage des synthetischen Teils der Arbeit dar.

Im ersten chemisch-materialwissenschaftlichen Teil der Arbeit werden Untersuchungen an Silber(I)-chalkogenidhalogeniden und -polychalkogenidhalogeniden vorgestellt. Bei allen Verbindungen handelt es sich um gemischte Leiter mit hohen Ionen-Teilleitfähigkeiten, die nahezu an die besten bekannten Ionenleiter heranreichen. Die Polychalkogenidhalogenide stellen eine bisher nicht beschriebene Stoffklasse dar, in der drei unterschiedliche Strukturtypen realisiert werden.

Der zweite Themenkomplex befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Münzmetall-Polyphosphiden. In Studien zu Polyphosphiden mit molekularen, polymeren und schichtartigen Polyphosphidteilstrukturen werden Verbindungen mit neuartigen Baueinheiten wie z. B. [Au₃Sn]-Clustern oder kovalenter Sb-P-Wechselwirkung vorgestellt. Cu₂P₂₀ verknüpft als binäres Polyphosphid die Elementchemie des Phosphors mit der Adduktchemie

von Phosphor mit Kupferhalogeniden. Eine grundlegend neue Darstellungsweise von orthorhombischem schwarzem Phosphor rundet diesen Themenkomplex ab.

Ein Abschnitt über Stannide der späten Übergangsmetalle mit der Zusammensetzung MM'Sn₂ schließt sich dem Polyphosphidteil an. Charakterisiert durch eine hohe Flexibilität bezüglich der realisierbaren Elementkombination und der Tendenz zur Überstrukturbildung werden hier strukturchemische Aspekte näher beleuchtet.

Mit einer Betrachtung zur nichtharmonischen Verfeinerung von Strukturen und der Relevanz der Methode für Verbindungen mit hoher Ionendynamik und Fehlordnungsproblematik schließt die Arbeit ab.

2 Darstellungsverfahren zur Synthese von Halb- und Ionenleitern

Zur Synthese neuer Materialien wurde eine Mineralisator-Strategie [Schäfer, 1962] verwendet, die auf der Zugabe geringer Mengen an Metall-Halogeniden bzw. Tellurhalogeniden zu den Reaktionsgemengen basiert. Für eine theoretische Abhandlung des generellen Prinzips mit zahlreichen Beispielen wird auf das Buch von Schäfer verwiesen. In Quarzglasampullen werden die Ausgangsmaterialien mit einem geeigneten Metall-/Tellurhalogenid gemischt und unter Vakuum umgesetzt. Bei den Metallhalogeniden handelt es sich je nach Reaktion um SnI₄, SbI₃, BiI₃, TeI₄, TeBr₄, CuI oder AgI. Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, dass entweder die Halogenide in unzersetzer Form in die Gasphase übergehen (SnI₄, SbI₃), in Komproportionierungsreaktionen mit vorgelegten Elementen mit instabilen Oxidationsstufen im Gleichgewicht stehen (Tellurhalogenide gemäß der Reaktion Te + Te $X_4 \leftrightarrow 2$ Te X_2) oder in Zersetzungsreaktionen zu Iod und elementarem Metall abreagieren (AgI, CuI). In klassischen, thermodynamisch kontrollierten Reaktionsführungen wird durch Zugabe der Mineralisatoren eine Syntheseoptimierung hin zu phasenreinen Produkten und/oder neuen Verbindungen angestrebt. Reaktionstemperaturen und -zeiten können durch diese Strategie wesentlich verkürzt werden. Umsetzungen, die thermodynamisch kontrolliert nahe dem Schmelzpunkt ablaufen, lassen sich mittels Mineralisatoren bei erheblich niedrigeren Temperaturen durchführen. Ein Langreichweitentransport ist nicht vorgesehen und wird durch das Ausschalten eines Temperaturgradienten unterdrückt.

Tellur(IV)-halogenide eignen sich vorzüglich zur Synthese und Kristallzucht von Silber(I)-chalkogenidhalogeniden und -polychalkogenidhalogeniden (**Publikationen 1 und 5**). Kristalle bis zu einem Zentimeter Kantenlänge konnten auf diesem Wege von Ag_3Te_2Cl dargestellt werden.

Münzmetall-Polyphosphide des HgPbP₁₄-Typs sind nun in phasenreiner Form und im Grammmaßstab durch Zugabe von SnI₄ bzw. SbI₃ zugänglich, was eine eingehende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften erlaubt (**Publikation 7**). Durch Mineralisatorzugabe in Form von SnI₄ können binäre Nebenphasen wie Au₂P₃ oder Sn₄P₃ bei der Darstellung von Au₃SnP₇ und Au₃SnCuP₁₀ drastisch minimiert werden (**Publikation 8**).

Die Darstellung von Cu_2P_{20} ist ausschließlich durch Zugabe weniger Milligramm pro Gramm Ausgangsmaterial von CuI zu realisieren. Das CuI wird bei der Reaktionsführung zersetzt und Ioddämpfe sind während der Umsetzung zu beobachten. Ohne Zugabe wird Cu_2P_7 [Möller, 1982] und roter/violetter Phosphor erhalten. In Abbildung 2.1 sind die entsprechenden Quarzglasampullen nach Beendigung der Reaktion gegenübergestellt.





Abbildung 2.1: Quarzglasampullen nach der Umsetzung von rotem Phosphor und Cu₃P zu Cu₂P₂₀ a) ohne und b) mit Zugabe von geringen Mengen CuI

Essentiell ist die Mineralisatorstrategie zur Realisierung der kinetisch kontrollierten Darstellung von schwarzem Phosphor (**Publikation 10**). Umfangreiche Präparationsversuche ohne die Zugabe von SnI₄ zu einem Gemenge aus Au, Sn und einem Überschuss von rotem Phosphor führen stets zur Bildung von binären Nebenphasen und Hittorf'schem Phosphor.

6

3 Silber(I)-(poly)chalkogenidhalogenide

3.1 Einleitung

Materialien mit herausragenden elektrischen und magnetischen Eigenschaften spielen in unserer hochtechnisierten Welt eine wichtige Rolle. Ionenleitende Materialien werden in vielfältiger Weise in der Energietechnik, sei es in Akkumulatoren oder Brennstoffzellen, als Sensoren und in der Mikroelektronik eingesetzt. Ausgehend von der Entdeckung der ionenleitenden Eigenschaft von AgI wurde in den späten 60er Jahren des letzten Jahrhunderts mit der Charakterisierung von RbAg₄I₅ [Geller, 1967; Bradley, 1967a] und Na-β-Alumina [Yao, 1967] das Forschungsgebiet der Feststoffelektrolyte erschlossen. Heute ist daraus ein eigenständiger Zweig in der Festkörperforschung (Solid State Ionics) entstanden. Entsprechend den physikalischen Eigenschaften unterteilt man die Festelektrolyte in Gläser, netzwerkkristalline Materialien, Polymerelektrolyte und Kompositelektrolyte, die in den unterschiedlichsten Bereichen eine Anwendung finden [Agrawal, 1999]. Im Rahmen dieser Arbeit werden netzwerkkristalline Silber-Materialien untersucht. Silberionenleiter [Funke, 1976; Agrawal, 1999] zeichnen sich nicht nur durch ihre immens hohen Leitfähigkeiten aus, sondern besitzen auch weitere interessante physikalische Eigenschaften. Ag₂Q mit Q = Se, Te zeigen sehr hohe Magnetwiderstände [Xu, 1997; Beck, 2004; v. Kreutzbruck, 2005] und werden als neue Materialien zur Anwendung in Magnetwiderstands-Sensoren gehandelt [Solin, 2000]. In jüngster Zeit besteht verstärktes Interesse an der Entwicklung neuer Silberionenleiter zur Verwendung in sogenannten non volatile memory devices [Kozicki, 2003; Pinnow, 2005a und 2005bl. Mittels elektrochemischer Generierung von Metallausscheidungen auf der Nanometerskala wird versucht, die Speicherdichte und die Langzeitbeständigkeit der Datenspeicherung in diesen Medien zu optimieren. Silberionenleiter besitzen hier aufgrund ihrer hohen Ionenbeweglichkeit, schnellen Reaktionszeit und guten Zyklisierbarkeit das größte Anwendungspotential.

non ton non ton

Waals-Radien der Anionen wie z. B. d(Te-Te) > 4,12 Å oder d(Br-Br) > 3,7 Å [Pauling, 1945] als untere Grenze zugrunde, lassen sich die rein ionisch vorliegenden Anionenteilstrukturen durch Netzwerke oder Stränge beschreiben.

Die kovalent gebundenen polyanionischen Baueinheiten und/oder die Kationen füllen die Zwischenräume auf. Abbildung 3.2.1 illustriert die strukturellen Unterschiede aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Silberverbindungen.

Zur Beschreibung der rein ionisch vorliegenden Chalkogenid-Teilstruktur, mit Ausnahme des $Ag_{19}Te_6Br_7$ -Typs, ist die Verwendung eines 6^3 -Netzwerks aus Te^2 -Ionen ausreichend.

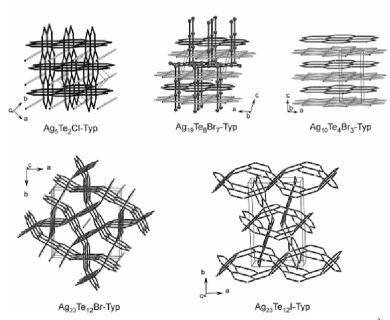


Abbildung 3.2.1: Ausschnitte der Anionenteilstrukturen mit rein ionisch vorliegenden Te²⁻-und X⁻-Ionen. Schwarze Linien verbinden Te²-Ionen und graue Linien Cl⁻, Br⁻-Ionen.

Die Halogenid-Teilstruktur wird entweder durch lineare Stränge oder Kagomé-artige 3.6.3.6-Netzwerke gebildet. Unter alleiniger Verwendung dieser drei Baueinheiten ist eine Beschreibung der komplexen Teilstrukturen möglich. Unterschiedlichste Anionenteilstrukturen lassen sich durch Variation des Chalkogennetzes bezüglich der Art, der Orientierung

und Interpenetration, der Aufhebung von Planarität innerhalb der Schichten und der unterschiedlichsten Kombination mit den Halogenid-Baueinheiten erreichen. So verwundert es nicht, dass die verschiedenen Verbindungen mit sehr differenzierten Zusammensetzungen mittels dieses einfachen Konzepts beschrieben werden können. Im Ag₅Te₂Cl-Typ, der eine rein ionische Anionenteilstruktur besitzt, sind zwei senkrecht zueinander stehende, interpenetrierende 6³-Netzwerke und Halogenid-Stränge realisiert. Der zweite Vertreter, der Ag₁₉Te₆Br₇-Typ, besitzt ebenfalls planare, parallel gestapelte 6³-Netzwerke, die zusätzlich durch Te₄-Einheiten durchstoßen werden. Im Vergleich zum Ag₅Te₂Cl-Typ ist jedes zweite 6³-Netz gewellt und enthält zusätzlich Bromidionen in den Zentren der Sechsringe. Separiert werden diese 63-Netze von einer 3.6.3.6-Schicht aus Bromidionen. Im Ag₁₀Te₄Br₃-Typ werden die Art und Orientierung der 6³- und 3.6.3.6-Netzwerke beibehalten, jedoch kommen hier wie in den Ag₂₃Te₁₂Br- und Ag₂₃Te₁₂I-Typen noch zusätzlich kovalent gebundene Te-Teilstrukturen hinzu. Die Ag₂₃Te₁₂Br- und Ag₂₃Te₁₂I-Typen zeichnen sich durch gewellte, interpenetrierende 6³-Netzwerke aus. Grundsätzlich werden die jeweiligen Sechsringe der Netzwerke jedoch immer senkrecht von benachbarten Netzwerken durchstoßen (Abbildung 3.2.2).

Bei den Strukturtypen mit polyanionischen Anteilen müssen zur kompletten Beschreibung der Anionenteilstrukturen noch die kovalent gebundenen Baueinheiten eingeführt werden. In Abbildung 3.2.2 sind die drei relevanten Strukturtypen gegenübergestellt.

In allen Hochtemperaturphasen erfährt die kovalente Teilstruktur eine strukturelle Frustration, die am Beispiel von Ag₁₀Te₄Br₃ untersucht und beschrieben wurde. In Kapitel 3.4 wird dieser Aspekt ausführlich diskutiert.

Betrachtet man die Halogenid- in Relation zur Chalkogen(id)-Teilstruktur, so werden bei einem Chalkogenüberschuss generell nur Halogenidstränge ausgebildet (Verhältnis Q:X = 12:1 (Ag₂₃Te₁₂X) und 2:1 (Ag₅ Q_2 X)), während es bei annähernder Gleichverteilung zur Bildung von Kagomé-Netzwerken kommt (Verhältnis Q:X = 4:3 (Ag₁₀ Q_4 X₃) und 6:7 (Ag₁₉ Q_6 X₇)).

Dieses Aufbauprinzip ist keinesfalls willkürlich gewählt, sondern stellt neben einer idealen Beschreibung der Strukturen dieser Verbindungen auch eine Möglichkeit zur Interpretation der Anisotropie der Ionenleitfähigkeiten dar. Nach eingehender Analyse der bevorzugten Ionenleitungspfade der Verbindungen ist ein direkter Zusammenhang der anisotropen Leitfähigkeiten mit der Orientierung der Netzwerke und Stränge nachzuweisen.



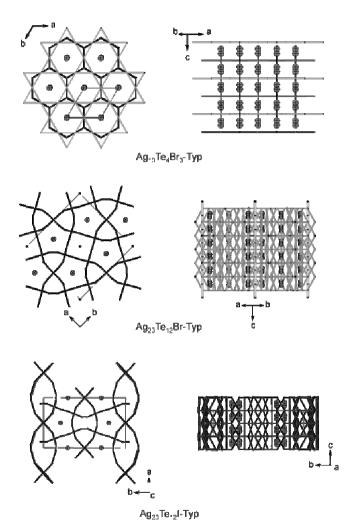


Abbildung 3.2.2: Anionenteilstrukturen der Silber(I)-poly-chalkogenidhalogenide. 6^3 -Netze (Te^{2-} , schwarze Linien), 3.6.3.6-Netze (graue Linien) und Stränge (X^-) beschreiben die ionisch vorliegende Teilstruktur und grau gefüllte Sphären die strukturell frustrierten kovalenten Baueinheiten.

Am deutlichsten wird dieser Sachverhalt durch die Betrachtung der Silberverteilung in

Ag₅Te₂Cl (**Publikationen 1 und 3**) und Ag₁₀Te₄Br₃ (**Publikation 5**) wiedergegeben.

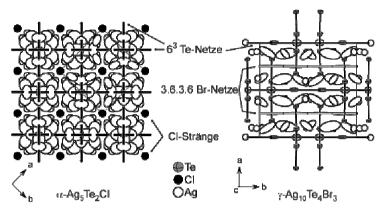


Abbildung 3.2.3: Ausgeprägte Silberlokalisierung entlang der Chalkogen-Teilstruktur in Ag_5Te_2Cl und $Ag_{10}Te_4Br_3$. Die Elementerzellen sind rot eingezeichnet und die Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

In allen untersuchten Verbindungen ist die direkte Umgebung der Chalkogen-Teilstruktur der Ort der höchsten Silbermobilitäten, und die Halogenid-Teilstruktur separiert die hochmobilen Bereiche voneinander. α -Ag $_5$ Te $_2$ Cl stellt einen überwiegend eindimensionalen Ionenleiter entlang der Kreuzungspunkte der 6^3 -Netzwerke dar. Im Falle von γ -Ag $_{10}$ Te $_4$ Br $_3$ werden die höchsten Mobilitäten entlang der kovalenten $[Te_2]^2$ -Hanteln beobachtet, welche die 6^3 -Netze durchstoßen. Es wird weder bei α -Ag $_3$ Te $_2$ Cl noch bei γ -Ag $_{10}$ Te $_4$ Br $_3$ eine Tendenz zur Interpenetration von Silber in die Halogen-Baueinheiten beobachtet.

Legt man die gewonnenen Erkenntnisse der Beschreibung von Ag₂₃Te₁₂X zugrunde, werden Strukturanalogien deutlich. In beiden Fällen liegt eine stark fehlgeordnete Silberund eine strukturelle Frustration der kovalenten Tellur-Teilstruktur vor (Abbildung 3.2.4). Silber ist in beiden Verbindungen entsprechend der Orientierung der interpenetrierenden 6³-Netze annähernd isotrop verteilt. Bei beiden Verbindungen sind die Te-Stränge in vergleichbaren Lücken (blaue Kreise in Abbildung 3.2.4) der 6³-Netzwerkstrukturen zu finden. Im Verhältnis zu diesen großen Lücken werden bei Ag₂₃Te₁₂Br kleinere Lücken durch Br-Stränge besetzt (grüne Kreise in Abbildung 3.2.4).

 $Ag_{23}Te_{12}Br$ $Ag_{23}Te_{12}I$

Abbildung 3.2.4: Strukturprojektionen entlang der *c*-Achsen von Ag₂₃Te₁₂Br und Ag₂₃Te₁₂I bei 298 K. Blaue Kreise: Mit kovalent-gebundenen Te-Strängen durchdrungene, ähnlich gestaltete Lücken in den 6³-Netzwerken. Grüne Kreise: Kleine, im Falle von Ag₂₃Te₁₂Br mit Br-Strängen besetzte und bei Ag₂₃Te₁₂I nicht besetzte Lücken. Die Elementarzellen sind in rot eingezeichnet und die Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

In Analogie zu Ag₅Te₂Cl ist bei Ag₂₃Te₁₂Br im Bereich der Halogenidstränge eine Ausdünnung der Silberverteilung zu erkennen.

Durch die schlechte Unterscheidbarkeit von Iod und Tellur mittels Labor-Röntgenstrahlung wird die Lokalisierung von Iod in $Ag_{23}Te_{12}I$ erschwert. Transferiert man das Strukturprinzip auf $Ag_{23}Te_{12}I$ und geht von einer vergleichbaren Anordnung der Halogenid-Teilstruktur bei $Ag_{23}Te_{12}I$ aus, sollten Iodid-Stränge realisiert sein. Entsprechend große Lücken zur Aufnahme von Iodid-Strängen sind in der Anionen-Teilstruktur von $Ag_{23}Te_{12}I$ jedoch nicht vorhanden. Eine analoge Lücke wie bei $Ag_{23}Te_{12}Br$ (grüne Kreise in Abbildung 3.2.4) kann aufgrund der Größe nur durch Kationen besetzt werden. Mittels einer Analyse aller Bindungslängen der Kationenpositionen zu den Positionen der 6^3 -Netze wird deutlich, dass Iodid innerhalb der 6^3 -Netze lokalisiert sein muss. Endgültigen Aufschluss können nur weiterreichende Strukturuntersuchungen mittels Synchrotron-Strahlung und Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern, die derzeit im Gange sind. Strukturdaten von Ag_5Q_2X und $Ag_{10}Te_4Br_3$ sind in den **Publikationen 1, 3, 5 und 6** hinterlegt. Für $Ag_{10}Te_6Br_7$, $Ag_{23}Te_{12}Br$ und $Ag_{23}Te_{12}I$ befinden sich entsprechende Daten in Kapitel 9.

Das hier diskutierte Aufbauprinzip ist direkt auf bekannte Silber(I)-Polychalkogenide übertragbar. Bisher nicht verstandene strukturelle Phänomene lassen sich unter Verwendung dieses Prinzips deuten. Das Mineral Stützit der Zusammensetzung Ag_{4,53}Te₃ [Peters, 1996]

ist ein solches Beispiel, bei dem eine strukturelle Frustration von Teilen der Polychalkogenid-Teilstruktur auftritt. Formal kann man die Struktur von Stützit in direkte Be-

ziehung zu $Ag_{10}Te_4Br_3$ setzen, wobei das Kagomé-Bromidnetz in $Ag_{10}Te_4Br_3$ durch ein verzerrtes Polytellurid-Netz mit ([Te₂]Te)₃-Baueinheiten ersetzt ist. In Abbildung 3.2.5 ist

die Polychalkogenid-Teilstruktur durch graue Verbindungslinien symbolisiert.

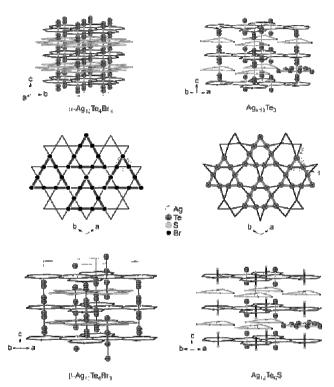


Abbildung 3.2.5: Strukturbeziehungen zwischen $Ag_{10}Te_4Br_3$, $Ag_{4,53}Te_3$ [Peters, 1996] und $Ag_{12}Te_6S$ [Deiseroth, 2005]. In der Mitte sind die vergleichbaren, Kagomé-artigen Netze herausgezeichnet, welche sich aus Bromid-Ionen bzw. ([Te₂]Te)₃-Baueinheiten aufspannen. Bei $Ag_{12}Te_6S$ wurde nur ein kleiner Teil der Silberionen eingezeichnet. Die Bindungslängen sind in Å angegeben und die Elementarzellen in rot eingezeichnet.

Bei $Ag_{12}Te_6S$ [Deiseroth, 2005], einer Substitutionsvariante des Stützits, ist die strukturell frustrierte Polychalkogenid-Teilstruktur durch Schwefel und koordinierendes Silber ersetzt worden.

3.3 Steuerung der Materialeigenschaften und Polymorphie in Silberionenleitern

3.3.1 Silber(I)-chalkogenidhalogenide des Schnittes AgX-Ag₂Q

Ag₃SX (X = I, Br) und Ag₅Te₂Cl sind die am besten untersuchten Materialien des quasibinären Schnittes AgX-Ag₂Q. Im Falle von Ag₅Te₂Cl wurden zwei der drei existierenden Polymorphe, γ -Ag₅Te₂Cl unterhalb [Doert, 2000] und α -Ag₅Te₂Cl oberhalb Raumtemperatur [Blachnik, 1985; Doert, 2000], bisher strukturell charakterisiert. Das Polymorph im anwendungstechnisch relevanten Temperaturbereich um Raumtemperatur konnte bisher nicht strukturell aufgeklärt werden. Neben einem rudimentären Bericht über die elektrische Gesamtleitfähigkeit [Beeken, 1992] sind keinerlei Messungen von physikalischen Eigenschaften durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbindungen des Ag₅Te₂Cl-Strukturtyps der allgemeinen Zusammensetzung Ag₅Te₂ α Cl_{1-y} α V mit α P S, Se, Te und α P Br dargestellt und charakterisiert.

Durch die Variation der Anionen sind drastische Änderungen in den physikalischen Eigenschaften zu beobachten, die eine variable Einstellung der Leitfähigkeiten mit der Zusammensetzung erlauben. Ag_5Te_2Cl ist ein trimorpher Festkörperionenleiter mit einer teilgeschmolzenen Silber-Teilstruktur in α - Ag_5Te_2Cl bei Temperaturen > 334 K und einer geordneten Silberverteilung in γ - Ag_5Te_2Cl unterhalb 241 K. Im Temperaturbereich von 334-241 K existiert β - Ag_5Te_2Cl , welches mit einer geordneten Verteilung von hochmobilem Silber als Zwischenphase gedeutet werden muss (**Publikation 1**).

Die Auslenkung der Silberatome deutet die erhöhte Silbermobilität an (Abbildung 3.3.1). Basierend auf nichtharmonischen Verfeinerungen der Silberverteilung in α - und β -Ag₅Te₂Cl wurden die bevorzugten Diffusionspfade ermittelt. Ag₅Te₂Cl ist ein eindimensionaler Ionenleiter mit einer bevorzugten Silbermobiliät entlang der Tellurid-Teilstruktur (vergleiche Abbildung 3.2.3 und **Publikation 1 und 3**).

Durch partielle Substitutionen in der Anionenteilstruktur von Ag₅Te₂Cl lassen sich die Existenzbereiche der einzelnen Polymorphe steuern. Tellur kann partiell durch Selen und Schwefel (**Publikation 2**), sowie Chlor durch Brom (**Publikation 3**) ersetzt werden. Abbildung 3.3.2 fasst die thermoanalytischen Messungen an den verschiedenen Verbindungen mit maximalem Substitutionsgrad zusammen.

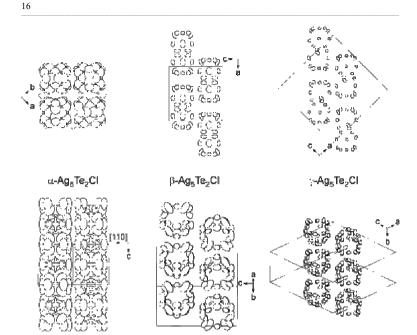


Abbildung 3.3.1: Ausschnitte der Kationen-Teilstrukturen von Ag_sTe_2Cl mit Blick jeweils parallel und senkrecht zu den Silber-Strängen. Beim Übergang von α - Ag_sTe_2Cl zu β - Ag_sTe_2Cl erfolgt eine Separation der Silberstränge in Silber-Inseln. Die Elementarzellen sind in rot eingezeichnet, und die Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

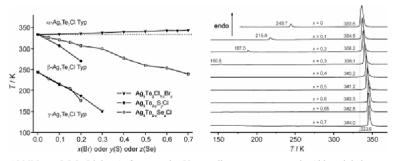


Abbildung 3.3.2: Links: Auftragung der Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Anionengehalt von Ag_3Q_2X . Rechts: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen (DSC) im System $Ag_5Te_2Cl_{1-x}Br_x$ mit x = 0 - 0.7.

Mit der α – β -Phasenumwandlung ist ein signifikanter Sprung von ca. 1,5 Größenordnungen in der Gesamtleitfähigkeit verbunden. Durch Substitution in der Anionenteilstruktur kann die gut ionenleitende Hochtemperaturphase bis weit unterhalb Raumtemperatur stabilisiert werden (Abbildung 3.3.3). Aus Messungen der ionischen Teilleitfähigkeit und der Gesamtleitfähigkeit wird deutlich, dass es sich bei Ag_5Q_2X um gemischtleitende Materialien handelt. Die Gesamtleitfähigkeit ist bei $Ag_5Te_2Cl_{0,5}Br_{0,5}$ um ca. eine Größenordnung höher als die ionische Teilleitfähigkeit.

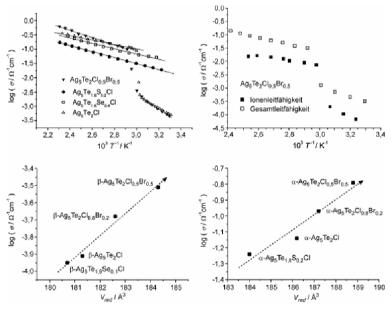


Abbildung 3.3.3: Im oberen Abschnitt werden in einer Arrhenius-Auftragung die Gesamtleitfähigkeiten ausgesuchter Ag₅Q₂X-Verbindungen der Gesamt- und ionischen Teilleitfähigkeit am Beispiel von Ag₅Te₂Cl_{0,5}Br_{0,5} gegenübergestellt. Untern ist das Volumen pro Formeleinheit gegen die Gesamtleitfähigkeit ausgesuchter Verbindungen aufgetragen.

Korreliert man die Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Verbindungen mit strukturellen Parametern, so stellt sich das für die Silberionen zur Verfügung stehende Durchtrittsvolumen als entscheidend heraus. Mit steigendem Volumen pro Elementarzelle steigt auch die Leit18

fähigkeit an (Abbildung 3.3.3). Die Polarisierbarkeit der Anionen ist hingegen nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Aktivierungsbarrieren für den Silbertransport aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen, *jpdf*-Analysen (*joint probability density function*) und der NMR-Spektroskopie sind konsistent und liegen z. B. für α-Ag₅Te₂Cl zwischen 0,14 und 0,19 eV und für β-Ag₅Te₂Cl im Bereich von 0,44–0,54 eV. Die Leitfähigkeiten und Aktivierungsbarrieren weisen Ag₅ Q_2X als sehr gute Ionenleiter aus, wobei die Werte der substituierten Phasen die Leitfähigkeiten von β-Ag₅SBr (0,18 eV; 1,6 $10^{-3} \Omega^{-1}$ cm⁻¹ bei 298 K) [Kettai, 1986] oder Ag₇I₄PO₄ (0,17 eV; 1,9 · $10^{-2} \Omega^{-1}$ cm⁻¹ bei 298 K) [Takahashi, 1972] leicht übersteigen und nur um ca. eineinhalb Größenordnungen kleiner als diejenigen von RbAg₄I₅ (0,07 eV; 0,12 Ω^{-1} cm⁻¹ bei 293 K) [West, 1995; Bradley, 1967b] sind.

Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen kann gezielt auf die lokale Silberdynamik in Ag_5Te_2Cl eingegangen werden (**Publikation 4**). Durch Kombination von temperaturabhängiger, statischer und MAS-NMR-Spektroskopie und unter Verwendung von Zwei- und Dreizeiten-Korrelationsfunktionen ist ein Modell zum Transportmechanismus erarbeitet worden. In α - Ag_3Te_2Cl liegt eine flüssigkeitsähnliche Dynamik mit Sprungraten im Nanosekundenbereich vor. Beim Übergang zur β -Phase erfolgt eine abrupte Reduktion der Silbermobilität mit Raten auf der μ s-Skala. Im Falle von γ - Ag_3Te_2Cl reduziert sich die Mobilität nochmals, und es werden Korrelationszeiten von 1–10 ms beobachtet. Dieser als langsame Ionendynamik zu bezeichnende Zustand ist für die Anwendung von Zwei- und Dreizeiten-Korrelations-Experimenten geeignet. Aus den Experimenten wird deutlich, dass Silber in abgegrenzten Bereichen lokalisiert (Abbildung 3.3.1) ist und sich mit signifikant höherer Mobilität innerhalb dieser Bereiche als zwischen ihnen bewegt.

In der Literatur wird auf dem quasibinären Schnitt $AgX-Ag_2Q$ die Existenz von Ag_3TeBr postuliert [Karbanov, 1972; Blachnik, 1973 und 1985] und interessanterweise auch von elektrochemischen Messungen berichtet [Beeken, 1992]. Eine Bestimmung der Kristallstruktur oder detaillierte Aussagen zur Zusammensetzung dieser Verbindung wurden nicht angegeben. Alle Darstellungsversuche, gemäß der Vorschriften von *Beeken* oder *Blachnik* [Beeken, 1992; Blachnik 1985] oder durch Anwendung des Mineralisatorprinzips, führen bei einer Umsetzung von Ag:Te:Br=3:1:1 zu nicht phasenreinen Produkten, und Ag_2Te tritt als Nebenphase auf. Quantitative EDX-Analysen an einer Reihe von isolierten Kristallen (Ag:Te:Br=57(1):20(1):23(1) in Atom-%) dieser Ansätze deuten auf eine leichte Abweichung von der postulierten Zusammensetzung ($Ag_3TeBr:Ag:Te:Br=60:20:20$) hin. Systematisch wird ein leichter Brom-Überschuss im Vergleich zum Tellurgehalt

festgestellt. Eine angeschlossene Einkristallstrukturanalyse bestätigt diese Ergebnisse und beweist die Existenz von $Ag_{19}Te_6Br_7$ (Zusammensetzung in Atom-%: Ag: Te: Br = 59,3: 18,8: 21,9). Unter Verwendung der richtigen Zusammensetzung kann $Ag_{19}Te_6Br_7$ phasenrein dargestellt werden und liegt damit im Phasendiagramm sehr eng neben der postulierten Phase Ag_3TeBr . Vor allem die publizierten Ergebnisse aus elektrochemischen Untersuchungen werden durch Ag_2Te als Nebenphase stark beeinflusst und sollten überdacht werden. Aus diesem Grund sind keine Vergleiche mit Untersuchungen von Beeken et al. [Beeken, 1992] durchgeführt worden.

Für $Ag_{19}Te_6Br_7$ konnten physikalisch sinnvolle Strukturmodelle in den Raumgruppen $R\overline{3}m$ und der Untergruppe C2/m erhalten werden (Daten siehe Kapitel 9). Zur Identifizierung der bei $Ag_{19}Te_6Br_7$ zugrunde liegenden Raumgruppe werden aus den Strukturdaten berechnete Pulverdiffraktogramme mit gemessenen Diffraktogrammen verglichen (Abbildung 3.3.4).

Eine mögliche Aufspaltung der Reflexe, wie für die Raumgruppe C2/m zu erwarten ist, kann weder aus Guinier- noch aus StadiP-Diffraktogrammen zweifelsfrei belegt werden. Die resultierende Aufspaltung liegt unterhalb dem Auflösungsvermögen beider Methoden. Synchrotron-Messungen sind zur Klärung dieses Sachverhaltes geplant.

Die höhere Anzahl an Freiheitsgraden in der Raumgruppe C2/m führt zu einer besseren Beschreibung der Silberteilstruktur, was sich z. B. in kleineren Restelektronendichten widerspiegelt. Generell sind die statistischen Parameter wie GOOF oder die finalen R-Werte im Falle von C2/m gegenüber $R\overline{3}m$ signifikant niedriger, was eher für die monokline Raumgruppe spricht. Bis zur Messung und Auswertung von Synchrotron-Daten muss die endgültige Klärung dieser Frage zurückgestellt werden.

Zur Diskussion im Rahmen dieser Arbeit wird das monokline Modell (Raumgruppe C2/m) mit den Gitterparametern a=13,604(2), b=7,857(2), c=15,395(2) Å, $\beta=107,13$ ° und V=1572,5(5) Å³ verwendet. Alle Silberpositionen sind unterbesetzt (siehe Kapitel 9), was die Möglichkeit der Ausordnung bei niedrigerer Temperatur eröffnet.

20

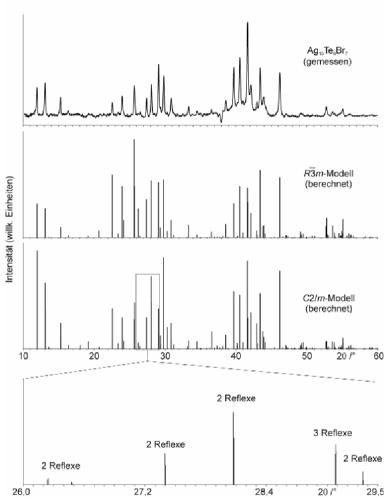


Abbildung 3.3.4: Gemessenes Guinier-Pulverdiffraktogramm und berechnete Diffraktogramme (Linien) in den Raumgruppen C2/m und $R\overline{3}m$ für $Ag_{19}Te_6Br_7$. Die Vergrößerung verdeutlicht die geringe Reflexaufspaltung im C2/m-Modell, was eine Bestimmung der Raumgruppe aus den vorliegenden Diffraktogrammen unmöglich macht.

Impedanzspektroskopisch ist eine Ionen-Teilleitfähigkeit zu beobachten, die sich an derjenigen von β-Ag₅Te₂Cl orientiert. Ag₁₉Te₆Br₇ zeigt im Temperaturbereich von 320 bis 380 K Ionen-Teilleitfähigkeiten zwischen $6.9 \cdot 10^{-5}$ bis $1.6 \cdot 10^{-2} \,\Omega^{-1}$ cm⁻¹ (Abbildung 3.3.5).

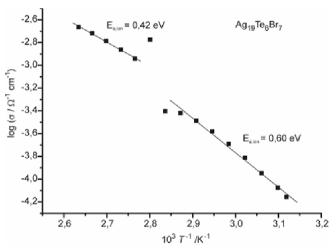


Abbildung 3.3.5: Arrhenius-Auftragung der ionischen Teilleitfähigkeit von Ag₁₉Te₆Br₇.

Die Aktivierungsbarrieren liegen bei Ag₁₉Te₆Br₇ mit 0,42(2) eV im Hochtemperatur- und mit 0,60(2) eV im Tieftemperaturbereich leicht über den Werten von β-Ag₅Te₂Cl (0,44(2)-0,54(2) eV). Bei ca. 363 K wird in der Leitfähigkeitsauftragung eine Unstetigkeit beobachtet, die sich nicht mit Daten anderer Methoden wie DSC oder temperaturabhängiger Strukturanalyse erklären lässt und höchstwahrscheinlich auf Messfehlern beruht. Wiederholungsmessungen werden diesen Sachverhalt klären.

Silber(I)-polychalkogenidhalogenide

22

Ternäre Münzmetall-Polychalkogenidhalogenide waren bis zum Beginn dieser Arbeiten gänzlich unbekannt. Ag₁₀Te₄Br₃ stellt den ersten Vertreter dieser neuen Substanzklasse dar, welcher durch die Realisierung von isolierten Te²-Ionenund [Te₂]²-Hanteln charakterisiert wird. Die [Te₂]²-Hanteln bilden mit zwei weiteren Te-Atomen, in einer Entfernung signifikant unterhalb des zweifachen van der Waals-Radius, Te₄-Baueinheiten aus. Diese Einheiten interpenetrieren aus isolierten Anionen aufgespannte 6³-Te- und 3.6.3.6-Br-Netzwerke (Abbildung 3.3.6 und **Publikation 6**). Tetramorphes Ag₁₀Te₄Br₃ zeigt drei reversible Phasenumwandlungen bei 355 (α - β), 317 (β - γ) und 290 K (γ - δ). Anhand von C_n -Messungen und Tieftemperatur-Strukturuntersuchungen konnte die Existenz von δ-Ag₁₀Te₄Br₃ bis zu einer Temperatur von 3 K nachgewiesen werden.

In den beiden Hochtemperatur-Polymorphen ist Silber fehlgeordnet und liegt erst in γ -Ag₁₀Te₄Br₃ auf diskreten Positionen ausgeordnet vor. Dabei werden in γ-Ag₁₀Te₄Br₃ und δ-Ag₁₀Te₄Br₃ die Te₄-Baueinheiten annähernd linear durch Silber koordiniert und bilden Stränge der Zusammensetzung ([(Te₂)Te₂]Ag)_n aus. Silber ist bevorzugt im Bereich der 6³-Te-Netze lokalisiert und zeigt eine signifikant erhöhte Dynamik im Bereich der Te₂-Hanteln (Publikation 5). Durch eine Steigerung der Silbermobilität mit erhöhter Temperatur werden diese Silberpositionen depopuliert, und es kommt zu einer Relaxation der Te₄-Einheiten. Für β-Ag₁₀Te₄Br₃ resultiert daraus eine partielle und in α-Ag₁₀Te₄Br₃ eine vollständige strukturelle Frustration der Te₄-Einheiten (**Publikation 6**). Mit der Änderung der Silbermobilität tritt ein Übergang von einer zweidimensionalen Silber-Leitfähigkeit in γ-Ag₁₀Te₄Br₃ zu einer immer stärker sich ausbildenden dreidimensionalen Leitfähigkeit in α-Ag₁₀Te₄Br₃ auf (Abbildung 3.3.6, unterer Abschnitt). Während in γ-Ag₁₀Te₄Br₃ die Halogenid-Schichten eine Barriere zwischen den Tellurid-Schichten und dem umgebenden Silber bilden, wo keinerlei Tendenz des Silbers zum Durchtritt aus *jpdf*-Analysen erkennbar ist, wird bei β-Ag₁₀Te₄Br₃ im Bereich der strukturell frustrierten Te₄-Einheiten ein Durchtritt beobachtet.

In einer Aufsicht auf diese Bereiche (Abbildung 3.3.6, mittlerer Abschnitt) wird die Auswirkung der strukturellen Frustration auf die Silberverteilung deutlich. Im Bereich der frustrierten Einheiten ist eine isotrope Verteilung des Silbers zu erkennen, die sich signifikant von der Verteilung im Falle der nicht frustrierten Te₄-Einheiten unterscheidet. Bei

 α -Ag $_{10}$ Te $_4$ Br $_3$ ist die Silberverteilung nahezu isotrop. Betrachtet man die Auswirkungen der Silber-Dynamik auf die restliche Anionen-Teilstruktur werden diese, ausgehend von der α -Phase mit idealen 6^3 -Te- und 3.6.3.6-Br-Netzwerken, sukzessive verzerrt.

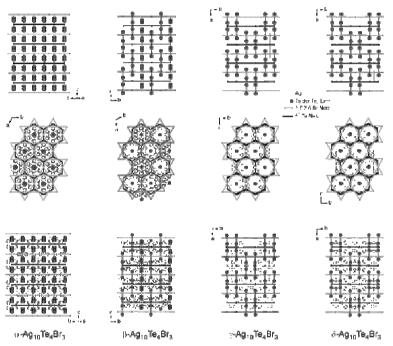


Abbildung 3.3.6: Anionenteilstrukturen und Gesamtstrukturen von Ag₁₀Te₄Br₃. Im oberen Abschnitt ist die partielle und vollständige strukturelle Frustration der Te₄-Baueinheiten gut zu erkennen. Der mittlere und untere Abschnitt illustrieren die stetig größer werdende Fehlordnung des Silbers und den Übergang von einer zweidimensionalen Verteilung ausschließlich entlang der Tellurid-Netze hin zu einer dreidimensionalen Verteilung mit Interpenetration der Bromid-Netze.

Eine ungewöhnliche Beobachtung wird in den DSC-Thermogrammen im Bereich der β - α -Phasenumwandlung gemacht. Ab 355 K ist ein in sich strukturierter, endothermer Effekt zu beobachten, welcher sich über mehr als 50 K erstreckt (Abbildung 3.3.7). Mes-

24

23

sungen an unterschiedlichen Proben zeigten, dass dieser Effekt reversibel und in seiner Strukturierung reproduzierbar ist.

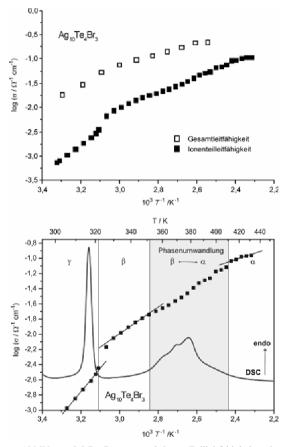


Abbildung 3.3.7: Gesamt- und Ionen-Teilleitfähigkeiten in Arrhenius-Auftragungen von $Ag_{10}Te_4Br_3$. Unstetigkeiten der Ionenleitfähigkeit bei der $\beta-\alpha$ Phasenumwandlung korrelieren mit den Beobachtungen aus DSC-Messungen.

In impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Gesamt- und Ionen-Teilleitfähigkeit von $Ag_{10}Te_4Br_3 \ korreliert \ diese \ Beobachtung \ mit \ Unstetigkeiten \ in \ der \ Ionenleitfähigkeit \ im \\ \beta-\alpha-Phasenumwandlungsbereich. Strukturell können diese Effekte als eine kontinuierliche$

Population und Depopulation der Silber-Strangpositionen gedeutet werden. Zur Untermauerung dieser These sind ¹⁰⁹Ag- und ¹²⁵Te-NMR-spektroskopische Untersuchungen geplant. Vor allem die Messungen an Ag₁₀¹²⁵Te₄Br₃ versprechen interessante Einblicke in die strukturellen Änderungen der Te₄-Baueinheiten während der Phasenumwandlung.

Ag₁₀Te₄Br₃ ist ein gemischter Leiter mit hoher Ionen-Teilleitfähigkeit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die Ionenleitfähigkeit von α -Ag₁₀Te₄Br₃ liegt mit ca. 0,1 Ω^{-1} cm⁻¹ bei 420 K schon im Bereich der Raumtemperaturleitfähigkeiten der besten bekannten Ionenleiter wie z. B. RbAg₄I₅ (0,12 Ω^{-1} cm⁻¹, 293 K) [Bradley, 1967a und 1967b], KAg₄I₄CN (0,14 Ω^{-1} cm⁻¹, 295 K) [Mellors, 1975] oder dem besten bekannten Ionenleiter Rb₄Cu₁₆I₇Cl₁₃ (0,34 Ω^{-1} cm⁻¹, 298 K) [Takahashi, 1979]. Es ist somit eine Herausforderung diese Hochtemperaturphase bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Stellt man die Raumtemperaturionenleitfähigkeit von γ -Ag₁₀Te₄Br₃ einer Verbindung mit vergleichbarer Element-Zusammensetzung wie β-Ag₃SBr gegenüber, werden um ca. eine halbe Größenordnung höhere Leitfähigkeiten bei γ -Ag₁₀Te₄Br₃ beobachtet. Diese Vergleiche deuten das Potential der Silber(I)-Polychalkogenide in Bezug auf die realisierbaren Leitfähigkeiten an.

Grundsätzliche Bedingung für die Richtigkeit des nach thermoanalytischen, impedanzspektroskopischen und strukturchemischen Gesichtspunkten postulierten Phasenumwandlungsmechanismus ist eine kontinuierliche Strukturänderung während dieses Prozesses. Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie ist zur Klärung dieses Sachverhaltes gut geeignet. In Abbildung 3.3.8 ist ein entsprechendes, im Temperaturbereich von 298 bis 440 K angefertigtes Diffraktogramm abgebildet. Aus verfeinerten Gitterparametern der einzelnen Messungen lässt sich das Volumen pro Formeleinheit berechnen. Bildet man das Volumen pro Formeleinheit auf die thermoanalytischen Ergebnisse ab, deutet sich für die γ-β-Phasenumwandlung ein sehr kleiner Volumensprung an, während im Bereich der β - α -Phasenumwandlung ein kontinuierlicher Verlauf beobachtet wird. Mit Beginn des thermischen Effektes bei 355 K ändert sich die Steigung der Volumenkurve und das Volumen steigt gegenüber der β-Phase stärker an. Offensichtlich beansprucht die beginnende Frustration der verbliebenen Te₄-Einheiten in β-Ag₁₀Te₄Br₃ verhältnismäßig mehr Platz, was den Volumenanstieg bedingt. Bei 370 K ist im Pulverdiffraktogramm die Phasenumwandlung in den α-Typ vollzogen. Das Volumen pro Formeleinheit ändert sich ab diesem Zeitpunkt weniger stark.

Ag₁₀Te₄Br₃ zeigt eine ähnlich hohe strukturelle Variabilität bezüglich der Anionensubstitution wie der Ag₅O₂X-Strukturtyp.

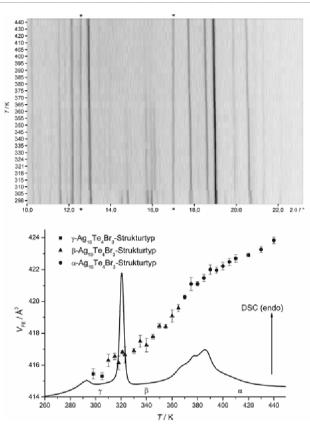


Abbildung 3.3.8: Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiagramme von $Ag_{10}Te_4Br_3$. Das Volumen pro Formeleinheit korreliert mit den Ergebnissen aus DSC-Messungen. * markieren die Fremdreflexe des Ofenaufbaus. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren die einfache Standardabweichung des Volumens pro Formeleinheit.

Generell sind mit den 3.6.3.6-Halogenid-Netzen und den 6³-Chalkogen-Netzwerken/Chalkogen-Strängen zwei unterschiedliche Teilstrukturen für eine Substitution zugänglich, die bezüglich ihres Einflusses auf die Silber-Ionenleitfähigkeit konträre Eigenschaften besitzen (s. o.). Durch die Substitution lassen sich die Existenzbereiche der Polymorphe verschieben und einige Umwandlungen gänzlich unterdrücken. Alle im Folgenden getroffenen Aussagen zu den Zusammensetzungen und der Art der realisierten In den 3.6.3.6-Netzen, die als Abgrenzung zu den hochmobilen Silberbereichen im $Ag_{10}Te_4Br_3$ -Strukturtyp fungieren, kann Br partiell durch Cl sowie durch I ausgetauscht werden. Der höchste Substitutionsgrad wird mit x=1,6 in $Ag_{10}Te_4Br_{3-x}Cl_x$ erreicht. Ein Austausch von Br durch I ist nur bis zu einem Grad von y=0,2 bezüglich $Ag_{10}Te_4Br_{3-y}I_y$ durchführbar. Abbildung 3.3.9 fasst ausgesuchte thermoanalytische Ergebnisse der Substitutionsversuche zusammen. Mit dem Einbau von Chlor bleibt die γ -B-Phasenumwandlung unbeeinflusst, während sich die beiden anderen Phasenumwandlungstemperaturen leicht erhöhen. Bei höheren Chlor-Gehalten als $x\approx0,6$ ist die δ - γ -Phasenumwandlung unterdrückt. An einem Einkristall der Zusammensetzung $Ag_{10}Te_4Br_2$ - $Ag_{10}Te_4Br_3$ -Strukturtyp nachgewiesen (Daten in Kapitel 9).

Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist die Reduktion der Phasenumwandlungstemperaturen jedoch interessanter. Mit der partiellen Substitution von Br durch I, als auch durch partiellen Austausch von Te durch Se und S, kann dieser Sachverhalt realisiert werden. In $Ag_{10}Te_4Br_{3-y}I_y$ werden die γ - β - und die β - α -Phasenumwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben. Bis zum maximalen Substitutionsgrad von y=0,2 kann so der β - $Ag_{10}Te_4Br_{3-y}$ Strukturtyp bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Eine Einkristallstrukturanalyse eines Kristalls mit maximalem Substitutionsgrad (verfeinerte Zusammensetzung $Ag_{10}Te_4Br_{2,6}I_{0,4}$; Daten in Kapitel 9) unterstützt die thermoanalytischen Ergebnisse. Strukturchemisch ist dieser gegenläufige Trend in der Lage der Stabilitätsbereiche mit einer Verkleinerung bzw. Vergrößerung des Durchtrittsvolumens innerhalb der 3.6.3.6-Netze korrelierbar.

Drastischere Verschiebungen lassen sich durch die Substitution innerhalb der Chalkogen-Teilstruktur erreichen, welche maßgeblich die Leitfähigkeitseigenschaften bestimmt. Im Vergleich zu den Substitutionsgraden in der Halogenid-Teilstruktur ist mit p=0,4 in ${\rm Ag_{10}Te_{4-p}Se_pBr_3}$ bzw. q=0,2 in ${\rm Ag_{10}Te_{4-p}S_pBr_3}$ nur wenig Te durch die leichteren Homologen zu ersetzen. In Abbildung 3.3.9 sind die DSC-Thermogramme maßstabsgerecht bezüglich des Substitutionsgrades und der horizontalen Verschiebung aufgetragen, so dass die Steigungen der eingezeichneten Linien der Phasenumwandlungstemperaturen direkt miteinander verglichen werden können.

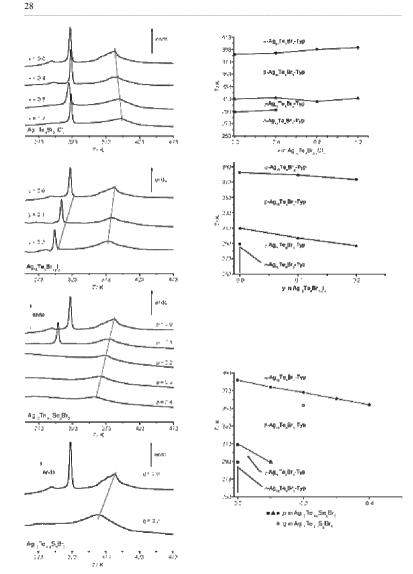


Abbildung 3.3.9: Thermoanalytische Ergebnisse von $Ag_{10}Te_4Br_{3,x}Cl_x$, $Ag_{10}Te_4Br_{3,y}I_y$, $Ag_{10}Te_4-pSe_pBr_3$ und $Ag_{10}Te_4-qSqBr_3$. Im linken Bildabschnitt sind die Thermogramme der jeweiligen festen Lösungen, mit roten Hilfslinien zur Orientierung versehen, den rechts abgebildeten Zustandsdiagrammen gegenübergestellt.

An einem Einkristall mit maximalem Substitutionsgrad an Schwefel konnte der α -Ag₁₀Te₄Br₃-Strukturtyp bei Raumtemperatur nachgewiesen werden (Daten in Kapitel 9). In beiden Fällen wird die β - α -Phasenumwandlung signifikant in Richtung Raumtemperatur verschoben und die Ausordnung des Silbers schon bei sehr geringen Substitutionsgraden gänzlich unterdrückt. Damit konnte das präparative Ziel der Stabilisierung der ionenleitenden α -Phase bei Raumtemperatur erreicht werden.

Im Moment werden impedanzspektroskopische Untersuchungen an allen substituierten Verbindungen durchgeführt, die Aufschluss über die Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit vom Substitutionsgrad geben werden. Bei einem dem Ag_5Te_2Cl -Strukturtyp vergleichbaren Verhalten sind Leitfähigkeiten in der Größenordnung von $RbAg_4I_5$ zu erwarten. Im Gegensatz zu $RbAg_4I_5$, welches bei Raumtemperatur thermodynamisch instabil und lichtempfindlich ist, wird das Potential der licht-, luft- und thermodynamisch stabilen $Ag_{10}Q_4X_3$ -Verbindungen deutlich.

Mit $Ag_{23}Te_{12}X$ (X = Cl, Br, I) konnten weitere Silber(I)-Polychalkogenidhalogenide dargestellt werden. Die $Ag_{23}Te_{12}X$ -Verbindungsklasse ist das einzige Beispiel eines ternären (Cu,Ag,Au)-Q-X-Systems, in dem Verbindungen mit drei unterschiedlichen Halogeniden (X = Cl, Br, I) realisiert sind. Phasenanalytische Untersuchungen an gepulverten Proben sind mit den aus Einkristallstrukturanalysen (Daten in Kapitel 9) erhaltenen Strukturmodellen konsistent (Abbildung 3.3.10). Geringe Abweichungen in den Reflexintensitäten deuten auf Textureffekte hin. Die Zusammensetzungen der drei Verbindungen wurden sowohl an den vermessenen Einkristallen, als auch an mehreren isolierten Kristallen aus unterschiedlichen Ansätzen durch halbquantitative EDX-Analysen überprüft (Tabelle 3.3.1). Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen die röntgenographisch ermittelten Daten mit den EDX-Analysen überein.

Tabelle 3.3.1: EDX-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzungen von $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = Cl. Br. I.

	023	- 12	- , , .
Verbindung	Ag in at %	Te in at %	X in at %
Ag ₂₃ Te ₁₂ Cl	62(1)	34(1)	5(1)
$Ag_{23}Te_{12}Br$	63(1)	32(1)	5(1)
$Ag_{23}Te_{12}I$	62(1)	34(1)	4(1)
Theorie	63,9	33,3	2,8

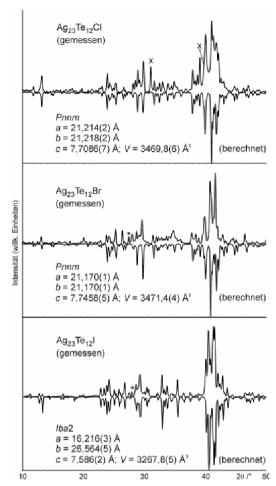


Abbildung 3.3.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = (Cl, Br, I) in Relation zu berechneten Diffraktogrammen aus Einkristallstrukturuntersuchungen. X = Reflexe von Ag_2Te_1 ; * stärkster Te-Reflex.

Zwei unterschiedliche Strukturtypen werden für $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = Cl, Br und $Ag_{23}Te_{12}I$ beobachtet, die in Kapitel 3.2 beschrieben sind. Neben isolierten Te^{2} -Ionen, die sich topologisch als interpenetrierende, gewellte 6^3 -Netzwerke beschreiben lassen, werden Lücken in

dieser Anordnung durch Stränge von Halogenid (nur in Falle von X = Cl, Br) und strukturell frustrierten Te_4 -Baueinheiten besetzt (vergleiche Abbildung 3.2.4). Bei $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = Cl und Br tritt eine meroedrische Verzwilligung auf, die zu einer Symmetriereduktion von P4/mnc (Nr. 128) über einen translationengleichen Übergang vom Index 2 zu Pnnm (Nr. 58) führt. Theoretische Aspekte zur Meroedrie mit ausführlichen Beispielen sind durch Araki [Araki, 1991] diskutiert worden. Pulverdiffraktometrisch konnte kein signifikanter Unterschied in den Gitterparametern für die a- und b-Achse nachgewiesen werden. Die Zwillingsfraktionen liegen in einem 1:1-Verhältnis vor, was das Auffinden der korrekten Raumgruppe erschwert. Strukturchemisch wird durch den Symmetrieabstieg eine Entkopplung der Te-Positionen innerhalb der frustrierten Te_4 -Baueinheiten erreicht, die zu einer Diversifizierung der Bindungslängen in diesen Einheiten führt. Mit 2,85 Å wird eine sinnvolle Bindungslänge für eine $[Te_2]^2$ -Hantel beobachtet. Die Diversifizierung entspricht exakt dem an $Ag_{10}Te_4Br_3$ entwickelten Frustrationsmodell, welches eine Peierls-artige Verzerrung innerhalb der Te-Stränge beinhaltet. Die Bindungssituation wird durch die Beispiele 2 und 3 in Abbildung 3.3.12 (Kapitel 3.4) wiedergegeben.

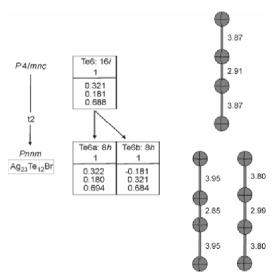


Abbildung 3.3.11: Links: Gruppe-Untergruppe Beziehung und Lagefortführung für die Tellurpositionen der Te₄-Baueinheiten in Ag₂₃Te₁₂Br. Rechts: Auftragung der Bindungslängen innerhalb der Te₄-Baueinheiten in Å.

In $Ag_{23}Te_{12}I$ erschwert die schlechte Unterscheidbarkeit von I und Te mittels Labor-Röntgenstrahlung die Lokalisierung des Halogenids innerhalb der Anionen-Teilstruktur. Eine strangartige Anordnung der Anionen, wie im Falle von $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = Cl und Br ist in $Ag_{23}Te_{12}I$ nicht realisiert. Als einzige Möglichkeiten ist eine Te/I-Mischbesetzung von Positionen innerhalb der 6^3 -Netzwerke oder den frustrierten Te₄-Strängen möglich. Synchrotron-Messungen sind zur Klärung dieses Sachverhaltes in Planung.

Temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen an $Ag_{23}Te_{12}Br$ bis 100 K bestätigen den bei Raumtemperatur existenten $Ag_{23}Te_{12}Br$ -Strukturtyp. In thermoanalytischen und impedanzspektroskopischen Untersuchungen an $Ag_{23}Te_{12}Br$ konnten keinerlei Hinweise auf Phasenumwandlungen im Temperaturbereich von 153–473 K gefunden werden. Die IonenTeilleitfähigkeit und die Aktivierungsenergien liegen deutlich unterhalb der Werte von $Ag_{10}Te_4Br_3$. Um Raumtemperatur wird ein Unterschied von ca. zweieinhalb Größenordnungen und bei 420 K von ca. eineinhalb Größenordnungen in der Leitfähigkeit zwischen diesen beiden Materialien ermittelt. Im Phasendiagramm liegen die $Ag_{23}Te_{12}X$ -Verbindungen sehr eng neben Ag_2 Te und nähern sich damit auch in den elektrischen Eigenschaften der binären Randphase zusehends an.

Bei der Substitution von Br durch I konnte in der festen Lösung $Ag_{23}Te_{12}Br_{1x}I_x$ bei 0,4 < x < 0,5 ein Umklappen des Strukturtyps vom $Ag_{23}Te_{12}Br_{-}$ in den $Ag_{23}Te_{12}I_{-}$ Typ beobachtet werden. In Einkristallstrukturanalysen an $Ag_{23}Te_{12}Br_{0,5}I_{0,5}$ sollte aufgrund des wesentlich geringeren Streubeitrages des Bromids im Vergleich zum Iodid eine Lokalisierung der Bromidionen innerhalb der Anionenteilstruktur des $Ag_{23}Te_{12}I_{-}$ Strukturtyps gelingen. Eine Erweiterung der impedanzspektroskopischen Untersuchungen auf die Chlorid und Iodid-Phasen werden detaillierte Einblicke in die Rolle des Halogenids bei den elektrischen Eigenschaften ermöglichen.

3.4 Strukturchemische Aspekte in Silber-Polychalkogenidhalogeniden

In der neuen Strukturfamilie der Silber(I)-Polychalkogenidhalogenide tritt innerhalb der kovalent gebundenen Chalkogen-Teilstruktur eine strukturelle Frustration von Baueinheiten auf, die zu Fehlordnungsphänomenen in den Strukturmodellen führen.

 $Ag_{10}Te_4Br_3$ ist das erste Beispiel, bei dem dieses Phänomen beobachtet wurde. Anhand der strukturellen Veränderungen, von einer geordneten Verteilung von silberkoordinierten Te_4 -Baueinheiten in γ - und δ - $Ag_{10}Te_4Br_3$, über das als Zwischenphase anzusehende β - $Ag_{10}Te_4Br_3$, mit einem Drittel strukturell frustrierter Einheiten, bis hin zum strukturell

34

vollständig frustrierten α -Ag₁₀Te₄Br₃, lassen sich Erkenntnisse zum Mechanismus der strukturellen Frustration ableiten. Reelle Fehlordnung in Strukturen, die kein Artefakt einer falschen Strukturbeschreibung ist, führt zwangsläufig zu diffusen Streuanteilen in Beugungsexperimenten. Ein Beispiel ist Na₂₂Ba₁₄CaN₆ [Steinbrenner, 1997] wo in exzellenter Weise die experimentellen Befunde mit theoretischen Fakten untermauert werden. Im Falle der Hochtemperaturphasen von Ag₁₀Te₄Br₃ wird diffuse Streuung gefunden, welche sich anhand der Art und dem Erscheinungsbild als Frustration von stabförmigen Baueinheiten identifizieren lässt (**Publikation 6**). Generiert wird die Frustration durch die Depopulation von Silberpositionen, welche die Te₄-Baueinheiten linear koordinieren und [Te₄Ag]_n-Stränge ausbilden. Die Depopulation führt zu einer Relaxierung und Umorientierung der um eine halbe Translationsperiode gegeneinander verschobenen Stränge A und B, die an eine Peierlsartige Verzerrung einer Hantelkette erinnert (Abbildung 3.3.12). Beim Phasenübergang von γ - zu β -Ag₁₀Te₄Br₃ kann gezeigt werden, dass sich unkoordinierte Te₄-Einheiten gemäß des in Abbildung 3.3.12. angedeuteten Mechanismus umorientieren müssen.

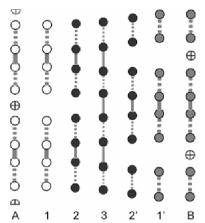


Abbildung 3.3.12: Displazive Umorientierung von Te₄-Baueinheiten beim Phasenübergang von γ - zu β -Ag₁₀Te₄Br₃. Zwischenschritte (1–1') in der Umorientierung zweier Te₄-Baueinheiten A und B.

Die Verteilung der Stränge in β-Ag₁₀Te₄Br₃, mit silber-koordinierten Te₄-Baueinheiten und unkoordinierten Strängen, führt zu einer Frustration triangularer AAB-Einheiten. Dieser

Sachverhalt ist mit einer Spin-Frustration bei zweidimensionalen Ising-Spin-Systemen [Ising, 1925; Wannier, 1950] nach antiferromagnetischer Kopplung vergleichbar (Abbildung 3.3.13).

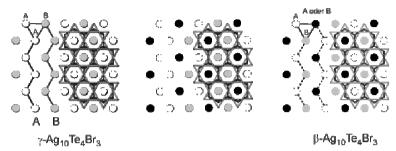


Abbildung 3.3.13: Formalismus zur Generierung struktureller Frustration in Strängen von Te₄-Baueinheiten beim Phasenübergang γ - zu β -Ag₁₀Te₄Br₃. A und B bezeichnen Stränge mit unterschiedlicher Orientierung (Translation um einen halben Gittervektor aus der Papierebene) bezüglich der verbleibenden Anionenteilstruktur. Rote und blaue Linien illustrieren die Zick-Zack Anordnung der Stränge in der Papierebene. Hellgraue und dunkelgraue Linien markieren die 3.6.3.6-Br- und 6^3 -Te-Netzwerke isolierter Anionen. Schwarze Kreise: frustrierte Baueinheiten.

Eine Kopplung zwischen den benachbarten Strängen erfolgt über das Silber, welches sich entlang der 6^3 -Te-Netze und Te₄-Hanteleinheiten erstreckt (siehe Abbildung 3.2.3). In den beiden Hochtemperaturphasen führt die Frustration zu einer Änderung der Translationsperiodizität im Vergleich zu γ -Ag₁₀Te₄Br₃ in Strangrichtung, dies sich im Rahmen der verbleibenden Periodizität formal in einer Superimposition von Te₄-Baueinheiten (Beispiel 2 und 2' aus Abbildung 3.3.12) äußert. Diese Superimposition führt im jeweiligen Strukturmodell zu in halb besetzten, ca. 1 Å voneinander entfernten Splitpositionen.

Gleich geartete strukturelle Eigenschaften werden bezüglich des Frustrationsphänomens auch bei Verbindungen der Ag₂₃Te₁₂X-Strukturfamilie beobachtet (vergleiche Abbildung 3.2.2). Eine strukturelle Frustration tritt sowohl im Ag₂₃Te₁₂Br- als auch im Ag₂₃Te₁₂I-Strukturtyp auf. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Frustration von linearen Strängen aus Te-Hanteln eine grundsätzliche Eigenschaft dieser Verbindungsklasse darstellt. In weiterführenden Untersuchungen ist diese Annahme durch Darstellung und Charakterisierung zusätzlicher Polychalkogenidhalogenide zu überprüfen.

4 Polyphosphide

4.1 Einleitung

In der Phosphorchemie stellen Polyphosphide eine große Gruppe von Verbindungen dar, die sich durch kovalente P-P-Bindungen auszeichnen. Damit lassen sie sich von Phosphiden mit ausschließlich heteroatomaren P-X-Bindungen und metallreichen Phosphiden abgrenzen. Die Vielfältigkeit in der Elementchemie des Phosphors setzt sich bei den Polyphosphiden fort. So werden neben der kleinsten Polyphosphid-Einheit der P₂-Hantel, eine sehr große Anzahl unterschiedlichster Baueinheiten vorgefunden. Es sind molekulare (0-dimensional), tubulare (1-dimensional), schichtartige (2-dimensional) und 3-dimensional verknüpfte Baueinheiten beschrieben worden [von Schnering, 1988; Pöttgen 2005]. Phosphor ist das Element mit der größten Zahl von homonuklearen Polyanionen überhaupt und so verwundert es nicht, dass Phosphor und seine Verbindungen schon früh in den Blickpunkt der Materialwissenschaften rückten [von Schnering, 1988; Pöttgen, 2005]. Die strukturelle Vielfalt geht einher mit der Variabilität in den physikalischen Eigenschaften dieser Materialien. Die Bandbreite reicht von Supraleitung (La M_4 P₁₂, M = Fe, Ru, $T_c = 4,08$ und 7,20 K [Meisner, 1981]) über Thermoelektrika (z. B. LaFe₄P₁₂ [Sales, 2003; Jeitschko, 1977]) bis hin zu interessanten magnetischen Eigenschaften und katalytischen Anwendungen zahlreicher Nebengruppen-Polyphosphide (z. B. CoP₂ [Bale, 2002]).

Phosphide wie Zn₃P₂ [Bichat, 2005] oder auch Polyphosphide wie CoP₃ [Pralong, 2002; Nazar, 2003] zeigen eine Tendenz zur reversiblen Aufnahme von Lithium und sind damit potentielle Kandidaten für den Einsatz als Elektrodenmaterialien in modernen Feststoffakkumulatoren [Fu, 2006; Tirado, 2003]. Eine wichtige Eigenschaft zur Lithiumintercalation und -deintercalation sind offene Gerüststrukturen, die einen reversiblen Einbau erlauben. Polyphosphidische Materialien mit polymeren oder schichtartig aufgebauten, neutralen oder niedrig geladenen Baueinheiten scheinen hierfür gut geeignet zu sein. In diesem Zusammenhang wurden Anstrengungen unternommen, neben binären und ternären Materialien auch schwarzen Phosphor selbst zu verwenden [Qi, 2004].

Diese Eigenschaften waren ausschlaggebend, sich mit der Synthese, Strukturchemie und Charakterisierung von Polyphosphiden zu beschäftigen. Betrachtet man die schiere Fülle von bisher dargestellten und charakterisierten Phosphiden und Polyphosphiden, ist die Zahl der Polyphosphide mit den potentiell ionenleitenden Münzmetall-Kationen Cu⁺ oder Ag⁺ sowie Li⁺ klein. Binäre Phosphide und Polyphosphide des Lithiums zeigen dabei die größte

Variationsbreite in der Zusammensetzung von lithiumreichem Li₃P [Brauer, 1937; Mansmann, 1965] über equimolares LiP [Hönle, 1981] bis hin zu LiP₁₅ [Wichelhaus, 1973]. Die Zahl binärer Münzmetall-Phosphide fällt von Cu zu Au drastisch ab. Während beim Kupfer noch Cu₃P, CuP₂ und Cu₂P₇ realisiert werden [Schlenger, 1971; Olofsson, 1965; Möller, 1982], geht die Zahl über AgP₂ [Olofsson, 1965; Möller, 1982] und Ag₃P₁₁ [Möller, 1981] auf ein einziges binares Gold-Polyphosphid (Au₂P₃ [Jeitschko, 1979]) herunter. Bei den ternären Polyphosphiden überwiegen Kupfer und Lithium-Verbindungen mit kleinen P2-Baueinheiten (Beispiele sind: Ca₂Cu₆P₅ [Pilchowski, 1990], LiCu₂P₂ [Schlenger, 1972] oder Li₂Cu₅P₈ [Schlenger, 1971]). Geht man zu höher kondensierten Polyphosphideinheiten findet man nur wenige Beispiele, die oftmals nur mit einer einzigen Elementkombination realisiert werden. Beispiele sind Ba₈Cu₁₆P₃₀ [Dünner, 1995] mit hochgeladenen P₁₈²⁰- und P₁₂¹⁴-Anionen, Ag₃SnP₇ mit ¹₂[P₇]-Anionen [Shatruk, 2000] oder Cu₄SnP₁₀ mit adamantan-analogen [P₁₀]⁶-Ionen [Goryunova, 1970; Hönle, 1980]. Eine ganz außergewöhnliche Strukturfamilie stellt der HgPbP₁₄-Typ dar [Krebs, 1958; Pachali, 1975; Scholz, 1987; Thurn, 1969; Eschen, 2002], da hier zwei der wenigen Elemente aus dem Periodensystem, welche keine binären Verbindungen mit Phosphor ausbilden (Hg. Pb. Bi. Te. Po), enthalten sind. Der HgPbP₁₄-Typ wird durch eine Reihe weiterer Verbindungen geprägt, so auch von Verbindungen der Münzmetalle in Kombination mit Sn und Pb [Eschen, 2002]. Ein umfassender Überblick über das gesamte Gebiet ist in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst. [Kuz'ma, 1996; Chykhrij, 1999; von Schnering, 1988; Pöttgen 2005].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ergebnisse zu höherkondensierten Polyphosphiden diskutiert. Der vorliegende Teil der Arbeit ist in drei Abschnitte untergliedert, welche durch die strukturellen Eigenschaften der Polyphosphidteilstrukturen definiert werden. Die Bandbreite reicht von molekularen (0-dimensional) und polymeren Polyphosphiden (1-dimensional) bis hin zu schichtartig (2-dimensional) aufgebautem schwarzen Phosphor.

4.2 0D-, 1D- und 2D-Polyphosphidteilstrukturen

4.2.1 0D-Polyphosphide: $[M_3Sn]CuP_{10}$ (M = Cu, Ag, Au)

Ausgangspunkt der Untersuchungen war Cu_4SnP_{10} [Goryunova, 1970; Hönle, 1980] (kubisch, $F\overline{4}3m$, a=10,267 Å), eine Verbindung mit interessanten strukturchemischen Eigenschaften, die adamantan-analoge P_{10} -Baueinheiten und metalloide [Cu_3Sn]-Cluster enthält. Isolierte Cu^{+} -Ionen bilden das Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung aus, in

der alle Oktaederlücken durch $[Cu_3Sn]$ -Cluster und die Hälfte der Tetraederlücken durch P_{10} -Einheiten besetzt werden (Abbildung 4.2.1). Cu_4SnP_{10} ist das einzige Polyphosphid, in dem adamantan-analoge Baueinheiten realisiert sind. Unter Anwendung der in Kapitel 2 diskutierten Mineralisator-Strategie konnten die höheren Homologen $[Ag_3Sn]CuP_{10}$ (**Publikation 9**) und $[Au_3Sn]CuP_{10}$ (**Publikation 8**) dargestellt werden.

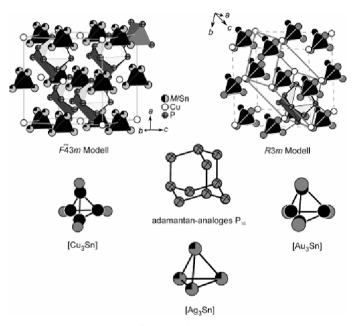


Abbildung 4.2.1: Strukturelle Aspekte in $[M_3Sn]CuP_{10}$ (M = Cu, Ag, Au).

Fehlordnungsphänomene der tetraedrisch aufgebauten $[M_3\mathrm{Sn}]$ -Baueinheiten in $[M_3\mathrm{Sn}]$ CuP $_{10}$, relativ zur umgebenden Polyphosphid-Teilstruktur, erschweren die Strukturbestimmung drastisch. Eine Orientierungsfehlordnung der $[M_3\mathrm{Sn}]$ -Baueinheiten führt dazu, dass bei der gesamten $[M_3\mathrm{Sn}]$ CuP $_{10}$ -Strukturfamilie durch Beugungsmethoden allein nicht zweifelsfrei zwischen einer ungeordneten Beschreibung der Clusterteilstruktur in der Raumgruppe $F\overline{4}3m$ und einer geordneten Variante in R3m unterschieden werden kann. Durch einen translationengleichen Übergang vom Index 4 ist aufgrund von Mehrlingsbildung das

38

Auftreten von Pseudosymmetrie möglich, welcher eine gemittelte Struktur (Raumgruppe $F\overline{4}3m$) vortäuschen kann. Neben der Orientierungsfehlordnung sind Rotations- und Substitutionsfehlordnung in der Cluster-Teilstruktur denkbar.

Im Falle von $[Cu_3Sn]CuP_{10}$ wurde durch $H\"{o}nle$ und von Schnering [Hönle, 1980] eine Rotationsfehlordnung der $[Cu_3Sn]$ -Cluster postuliert. Nach einer nichtharmonischen Verfeinerung der Cluster-Positionen in $[Cu_3Sn]CuP_{10}$ und anschließender jpdf-Analyse konnte diese jedoch ausgeschlossen werden (**Publikation 9**).

Während bei $[Cu_3Sn]CuP_{10}$ noch durch Plausibilitätsbetrachtungen die auftretende Split-Position im Bereich der Clustereinheiten als Kriterium für eine orientierungs-fehlgeordnete $[Cu_3Sn]$ -Baueinheit (Raumgruppe $F\overline{4}3m$) herangezogen werden kann [Hönle, 1980], ist dies bei $[Ag_3Sn]CuP_{10}$ und $[Au_3Sn]CuP_{10}$ nicht mehr möglich. Ag und Sn lassen sich mit Labor-Röntgenstrahlung und Neutronenbeugung nicht signifikant unterscheiden. Aufgrund vergleichbarer Bindungslängen der Clusterionen zum Phosphor fällt die Splitposition gänzlich weg (Abbildung 4.2.1). Bei $[Au_3Sn]CuP_{10}$ tritt Substitutionsfehlordnung in der Kationenteilstruktur auf, die eine eindeutige Identifizierung der Atome auf den Clusterpositionen anhand der Streukraft allein nur bedingt zulässt (**Publikation 8**). Damit sind lokale Sonden zur Strukturaufklärung notwendig, um verlässliche Aussagen bezüglich der Realstruktur und der Fehlordnungsphänomene treffen zu können.

NMR-spektroskopisch ist die Differenzierung der beiden Strukturmodelle möglich. Betrachtet man die theoretisch möglichen Bindungspartner der unterschiedlichen Phosphoratome der P_{10} -Einheiten, so sind im Falle einer geordneten Orientierung der $[M_3Sn]$ -Cluster in [Ag₃Sn]CuP₁₀ nur drei Möglichkeiten denkbar. Neben Phosphor als Bindungspartner können je ein Kupfer- [PP₃Cu], zwei Silber- [PP₂Ag₂] und ein Silber- und Zinn-Atom [PP2AgSn] vorliegen (Abbildung 4.2.2). Aus der Multiplizität der Lagen ist eine Intensitätsverteilung der Phosphorsignale von [PP₃Cu]:[PP₂Ag₂]:[PP₂AgSn] = 40:30:30 zu erwarten. Dagegen wird bei einer orientierungsfehlgeordneten Anordnung neben den drei Möglichkeiten noch eine vierte realisiert. Im Unterschied zum R3m-Modell ist im $F\overline{4}3m$ -Modell zusätzlich ein [PP₂Sn₂]-Koordinationspolyeder möglich. In ³¹P-MAS-Experimenten lassen sich nach Entfaltung des Spektrums vier unterschiedliche Signale detektieren, die nach Analyse der Intensitätsverteilung nahezu exakt mit der theoretisch zu erwartenden Verteilung von $[PP_3Cu]:[PP_2Ag_2]:[PP_2AgSn]:[PP_2Sn_2] = 40:33,75:22,5:3,75$ des ungeordneten $F\overline{4}3m$ -Modells übereinstimmen. Ein zusätzlich angefertigtes $^{31}P\{^{63}Cu\}$ REAPDOR-Experiment erlaubt die eindeutige Zuordnung des Phosphor-Signals, welches durch eine P-Cu-Wechselwirkung charakterisiert ist. Einzig das intensitätsstärkste Signal wird durch die

Löschung der ⁶³Cu-Resonanz, in Übereinstimmung mit den strukturellen Gegebenheiten, abgeschwächt. Gleichzeitig wird deutlich, dass eine gemischte Ag/Cu Besetzung in den Clustereinheiten, innerhalb der NMR-Messgenauigkeit, nicht zu beobachten ist. In einem solchen Fall sollten weitere Signale eine Schwächung erfahren, die jedoch nicht beobachtet wird.

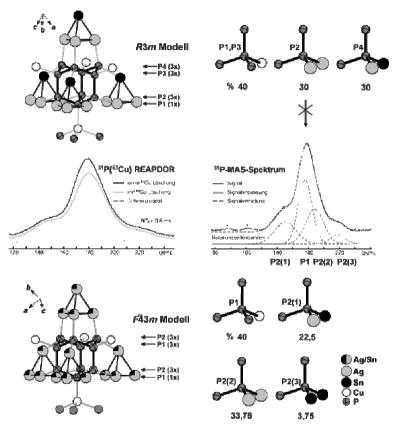


Abbildung 4.2.2: Erste Koordinationssphäre der P_{10} -Baueinheiten in $[M_3Sn]CuP_{10}$ am Beispiel von M = Ag. Gegenübergestellt ist das R3m- und $F\overline{4}3m$ -Modell mit der jeweils resultierenden Anzahl und Intensitätsverteilung der ³¹P-NMR-Signale. Das $F\overline{4}3m$ -Model deckt sich mit der beobachteten Signalverteilung aus NMR-spektroskopische Daten von $[Ag_3Sn]CuP_{10}$.

 119 Sn-Mössbauer-Spektroskopie an [M_3 Sn]CuP $_{10}$ gibt Auskunft über die Möglichkeit der Substitutionsfehlordnung innerhalb der [M_3 Sn]-Cluster. Anhand der Halbwertsbreiten der Sn-Signale, die bei allen Verbindungen im Bereich der 'natürlichen' Linienbreiten (bestimmt durch die Lebensdauer der angeregten Kern-Zustände) von ca. 0,80 mm s $^{-1}$ liegen, muss von einer einzigen Zinn-Lage in allen Verbindungen ausgegangen werden (Tabelle 4.2.1).

Verbindungen mit mehreren kristallographisch unterscheidbaren Zinn-Positionen wie z. B. $Eu_2Au_2Sn_5$ [Kußmann, 1999] mit fünf Sn-Positionen zeigen signifikant verbreiterte Mössbauer-Signale mit Halbwertsbreiten um 1 mm s⁻¹.

Aufgrund der beobachteten Linienbreiten ist eine $[M_2\mathrm{Sn}_2]$ - oder $[M\mathrm{Sn}_3]$ -Substitutionsfehlordnung nicht nachweisbar. Alle Isomerieverschiebungen liegen im Bereich intermetallischer Sn-Verbindungen (1,6–2,4 mm s⁻¹) [Sebastian, 2006; Niepmann, 2000 Müllmann, 2001; Wu, 2003] und untersteichen damit den metalloiden Charakter der $[M_3\mathrm{Sn}]$ -Cluster.

Tabelle 4.2.1: Mössbauer-spektroskopische Daten (δ = Isomeriever-schiebung; $\Delta E_{\rm Q}$ = Quadrupolaufspaltung; Γ = Linienbreite) von $[M_3{\rm Sn}]{\rm CuP}_{10}$ (M = Cu, Ag, Au).

Verbindung	Temperatur /K	$\delta/(\text{mm s}^{-1})$	$\Delta E_{\rm Q}/({\rm mm~s}^{-1})$	$\Gamma/(\text{mm s}^{-1})$
[Cu ₃ Sn]CuP ₁₀	298	2,29(4)	0,98(4)	0,84(1)
	77	2,32(3)	0,99(3)	0,88(1)
$[Ag_{3}Sn]CuP_{10} \\$	298	2,03(5)	0,97(4)	1,01(1)
	77	2,03(4)	0,99(3)	0,88(1)
[Au ₃ Sn]CuP ₁₀	298	1,92(1)	0,77(1)	0,84(1)
	77	1,93(1)	0,78(1)	0,87(1)

Die kontinuierlich kleiner werdende Isomerieverschiebung von der Kupfer- hin zur Gold-Verbindung spiegelt eine Reduktion der s-Elektronendichte am Kern wider. Die zunehmende Elektronegativität vom Cu zum Au depopuliert die Sn-s-Zustände.

 $Au_{3-x}SnCu_{1+x}P_{10}$ und Au_3SnP_7 (Diskussion im Abschnitt 4.2.2) stellen die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen mit [Au_3Sn]-Clustern dar. Gegenüber dem leichteren Silber-Homologen der P_{10} -Reihe zeigt " Au_3SnCuP_{10} " eine Substitutionsfehlordnung auf den Münzmetallpositionen, die zu einem Kupferüberschuss gemäß der Summenformel $Au_{3-x}SnCu_{1+x}P_{10}$ mit x=0,59 führt. Der Kupferüberschuss ist in EDX-Analysen nachweisbar. Mit der Restriktion einer einzigen Zinn-Lage pro Cluster erhält man einen gemischten

Der Gang der Zellvolumina der drei Homologen weist eine scheinbare Volumenanomalie auf. Die Goldverbindung liegt mit V=1123,34(9) ų zwischen den Volumina der Kupfer- (V=1077,6(1) ų) und der Silberverbindung (V=1158,5 ų). Unter Berücksichtigung der effektiven Metall- [Pauling, 1947], genauso wie der Kovalenzradien [Bayler, 1996], von Silber und Gold ist dieser Trend verständlich. In beiden Fällen liegen die Goldradien ($r_{met.}=1,439$ Å (CN=12); $r_{kov.}=1,25$ Å) unter denen des Silbers ($r_{met.}=1,442=1,442=1,444=$

4.2.2 1D-Polyphosphide: Tubulare Polyanionen

Unter konsequenter Anwendung des Mineralisatorprinzips gelingt in einer konventionellen Hochtemperatursynthese in Quarzglasampullen aus den Elementen und dem Mineralisator CuI die Darstellung von Cu₂P₂₀, CuI, in wenigen Milligramm pro Gramm Ausgangsverbindung zugesetzt, wird unter den Reaktionsbedingungen bei 823 K vollständig zu Cu und I₂ zersetzt. Das I₂ fungiert während der Umsetzung in der Gasphase als Transportreagenz und Mineralisator und ermöglicht den Kurzreichweitentransport von Cu₂P₂₀, welches sich im kompletten Reaktionsraum an den Ampullenwänden bildet. Quantitative EDX-Analysen an mehreren Kristallen und eine pulverröntgenographische Phasenanalyse des Bulkmaterials bestätigen die phasenreine Bildung von Cu₂P₂₀. Der Einbau von Iod wird nicht beobachtet. Ein ausgeprägter nadelförmiger Habitus und die extreme Spaltbarkeit der Kristalle deuten auf die Bildung einer tubularen Polyphosphid-Teilstruktur hin. Ähnliche Eigenschaften können z. B. bei den HgPbP₁₄- [Krebs, 1958; Pachali, 1975; Scholz, 1987; Thurn, 1969] oder den mit Cu-Halogenid stabilisierten tubularen Polyphosphiden [Pfitzner, 2000] beobachtet werden. Binäre Kupferphosphide, Hittorf'scher oder faserförmiger Phosphor bilden sich nicht. Abbildung 4.2.3 stellt die Ergebnisse aus pulverröntgenographischen Untersuchungen der Strukturanalyse gegenüber.

42

Als Basis zur Berechnung des Pulverdiffraktogrammes von Cu_2P_{20} diente eine trikline Zelle mit den Gitterparametern a = 7,138(1), b = 11,449(2), c = 11,733(2) Å, $\alpha = 68,44(1)$, $\beta = 83,70(1)$ und $\gamma = 84,17(1)^\circ$, welche in guter Übereinstimmung mit den pulverdiffraktometrischen Daten ist.

Unter Verwendung der Raumgruppe $P\overline{1}$ konnte ein physikalisch sinnvolles Strukturmodell erhalten werden. Kristallographische Daten, Atomkoordinaten und Bindungslängen sind in Kapitel 9 hinterlegt.

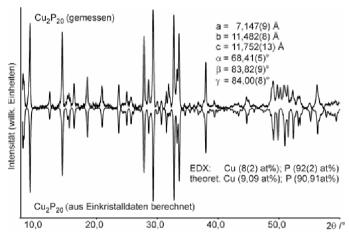


Abbildung 4.2.3: Gegenüberstellung des experimentellen und aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramms von Cu₂P₂₀.

 Cu_2P_{20} stellt das Bindeglied zwischen den Elementmodifikationen Hittorf'scher Phosphor [Hittorf, 1865; Thurn, 1969] und faserförmiger Phosphor [Ruck, 2005] auf der einen Seite und der Kupferbromid-Adduktverbindung $(CuBr)_{10}Cu_2P_{20}$ [Freudenthaler, 1997] auf der anderen Seite dar. Formal sind Hittorf'scher und faserförmiger Phosphor aus neutralen, tubularen [P_{21}]-Einheiten aufgebaut, wobei die Einheiten im Hittorf'schen Phosphor senkrecht und im faserförmigen Phosphor parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 4.2.4). Betrachtet man die Phosphorstränge als P_2 -überbrückte tubulare [P_{20}]-Baueinheiten, so gelangt man zum [P_{20}]²⁻-Polyanion durch Abstraktion der P_2 -Brücke. Gemäß der durch P_3 -Baueinheiten und durch P_3 -Brückelten und durch P_3 -Brückelten

[Häser, 1995] erweiterten und verallgemeinerten Nomenklatur zur Beschreibung der kovalenten Phosphor-Teilstrukturen wird der $^1_\infty(]P2[P8]P2[P9])^0$ -Strang im Hittorf'schen und faser-förmigen Phosphor formal zum $^1_\infty(]P2[P8]P2[P3]P2[P3])^2$ -Strang reduziert. Eine parallele Anordnung dieser $[P_{20}]^2$ -Stränge ist in Cu_2P_{20} realisiert. Aus kristallchemischer Sicht ist Cu_2P_{20} damit das Kupferbromid-freie Pendant zu $(CuBr)_{10}Cu_2P_{20}$, wo $[P_{20}]^2$ -Stränge erstmals beschrieben wurden.

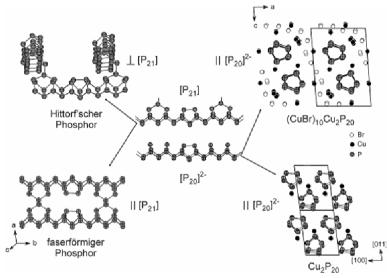
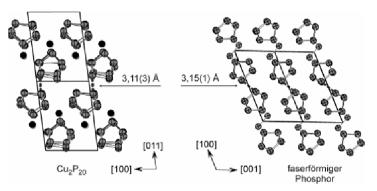


Abbildung 4.2.4: Kristallchemische Zusammenhänge von Hittorf'schem Phosphor, faserförmigem Phosphor, (CuBr) $_{10}$ Cu $_{2}$ P $_{20}$ [Freudenthaler, 1997] und Cu $_{2}$ P $_{20}$. Durch Abstraktion der Phosphorbrücke im Hifforf'schen oder faserförmigen Phosphor (links) gelangt man von [P $_{21}$] zu [P $_{20}$] $^{2-}$. Einer senkrechten Anordnung der Polyphosphid-Stränge im Hittorf'schen Phosphor steht eine parallele Orientierung in faserförmigem Phosphor, (CuBr) $_{10}$ Cu $_{2}$ P $_{20}$ gegenüber.

Formal kann die Stapelung der Stränge bei Cu_2P_{20} direkt aus $(CuBr)_{10}Cu_2P_{20}$ durch Abstraktion des CuBr abgeleitet werden. Es bilden sich Schichten aus kupfer-koordinierten $[P_{20}]^{2-}$ -Strängen entlang [100] aus, die nur über van der Waals-artige Wechselwirkung $(d_{min}(P-P)=3,136(3) \text{ Å})$ in Stapelrichtung verknüpft sind. Diese schwache Wechselwirkung ist die Ursache für die extreme Spaltbarkeit der Kristalle. Eine vergleichbare Wechsel-

wirkung (d(P-P) = 3,15(1) Å) tritt zwischen den ebenfalls zu Schichtpaketen angeordneten Doppelsträngen im faserförmigem Phosphor auf (Abbildung 4.2.5).

Tubulare $[P_{14}]$ -Polyphosphideinheiten sind die charakteristischen Bausteine des $HgPbP_{14}$ ($MM^{\circ}P_{14}$) Strukturtyps [Krebs, 1958]. Nach der Baudler-Nomenklatur kann man vom $^{1}_{\infty}(]P2[P8]P2[P3]P2[P3])^{2-}$ -Strang durch Reduktion der [P8]-Einheit und Substitution eines Phosphoratoms durch ein divalentes M° -Kation zum $^{1}_{\infty}(]P2[P2M^{\circ}]P2[P3]P2[P3])^{2-}$ -Strang gelangen. Graphisch wird der Zusammenhang in Abbildung 4.2.6 deutlich.



 $\begin{tabular}{ll} \textbf{Abbildung 4.2.5:} & Stapelung der tubularen Polyphosphid-Einheiten in faserförmigem Phosphor und Cu_2P_{20}. \end{tabular}$

Im HgPbP₁₄-Typ werden [P₁₄M]-Einheiten, in analoger Weise zu Cu₂P₂₀ oder faser-förmigem Phosphor, parallel zueinander gestapelt (Abbildung 4.2.7). Bisher wurde eine Reihe halbleitender Verbindungen mit zweifach positiv geladenen Kationen auf den M- und M-Positionen dargestellt und charakterisiert. Beispiele sind $M = Zn^{2+}$, Cd²⁺, Hg²⁺, Cu⁺, Ag⁺ und Au⁺ sowie die lone-pair Kationen Sn²⁺ und Pb²⁺ auf der M-Position [Krebs, 1958; Pachali 1975; Scholz, 1987; Eschen, 2002; Thurn, 1969]. Mit zweifach positiv geladenen Kationen auf der M- und M-Position lassen sich die Verbindungen gemäß des Zintl-Klemm-Konzepts formal als $(M)^{2+}[(M')^{2+}(P^0)_{10}(P^{1-})_4]^{2-}$ beschreiben.

Bei einfach geladenen M-Kationen [Eschen, 2002] gelang die Darstellung der Verbindungen in ausreichender Menge zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften ohne das Mineralisator-Konzept bisher nicht. Außer einer Strukturanalyse von $\mathrm{Au}_{0,64}\mathrm{Sn}_{1,36}\mathrm{P}_{14}$ konnten die Phasen mit M = Cu und Ag nur durch EDX-Analysen an einzelnen Kristallen

untersucht werden. Für $Au_{0,64}Sn_{1,36}P_{14}$ wurde eine Mischbesetzung auf der M-Position mit dem M-Kation postuliert, um Ladungsneutralität nach dem Zintl-Klemm Konzept zu erreichen. Dieser aus Plausibilitätsbetrachtungen nach der Strukturanalyse gewonnene Aspekt führt nach dem Zintl-Klemm-Konzept zu einer ionischen Formulierung gemäß $[M^+,M^{-4}]^{2^+}[(M^-)^{2^+}(P^0)_{10}(P^{1-})_4]^{2^-}$ mit einer Au^+/Sn^{4^+} Mischbesetzung auf der M-Lage.

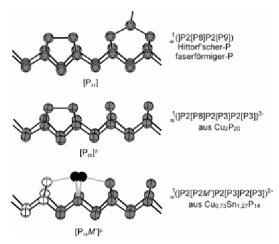


Abbildung 4.2.6: Gegenüberstellung von tubularen Polyphosphidsträngen. M' (schwarze Kreise) = Sn^{2^+} . Zur besseren Übersicht wurde der [$\mathrm{P}_1 4 M'$]-Strang auf 20 Phosphorpositionen ergänzt (nicht ausgefüllte Atome).

Durch Anwendung des Mineralisator-Konzepts konnten phasenreine Bulkproben der Nominalzusammensetzungen $\operatorname{Cu_{1-x}Sn_{1+x}P_{14}}$ und $\operatorname{Ag_{1+y}Sn_{1-y}P_{14}}$ erhalten werden. Zur Verifizierung der Oxidationsstufen des Zinns wurden Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Mössbauer-Spektroskopie stellt ein ideales Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Struktur und chemischen Bindung in Zinn-Verbindungen dar. Durch die Bestimmung der Isomerieverschiebung δ , der Halbwertsbreite Γ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_a (alle Werte in mm s⁻¹) lassen sich weitreichende Informationen wie Bindungscharakter, Grad der Hybridisierung oder die Elektronendichte am Kern gewinnen. So reduziert sich die Isomerieverschiebung bei fallender und steigt bei zunehmender s-Elektronendichte und ist damit ein direktes Maß der s-Elektronendichte am

Kernort. Die Quadrupolaufspaltung wird durch die Wechselwirkung des Kern-Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten bestimmt. Graues Sn stellt mit einer Isomerieverschiebung von 2,1 mm s⁻¹ die Grenzlinie zwischen Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen dar [Katada, 1975].

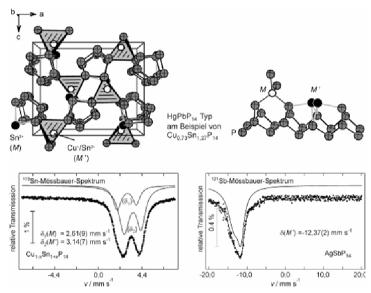


Abbildung 4.2.7: Strukturausschnitte des HgPbP₁₄-Strukturtyps am Beispiel von $Cu_{0,73}Sn_{1,27}P_{14}$. Die verbrückende Kationenposition M und die im Strang befindliche Position M' lassen sich durch Mössbauer-Spektroskopie unterscheiden. In ¹¹⁹Sn- und ¹²¹Sb-Mössbauer-Spektren von $Cu_{0,73}Sn_{1,27}P_{14}$ (linkes Spektrum) und AgSbP₁₄ (rechtes Spektrum) bei 78 K werden quadrupol-aufgespaltene Signale beobachtet. Die Isomerieverschiebungen belegen die Existenz von Sn^{2+} bzw. Sb^{3+} in beiden Verbindungen.

Die Isomerieverschiebungsbereiche erstrecken sich von -0.4-1.5 für Sn(IV) über 1.7-2.8 für Sn(0) bis hin zu 2.6-4.1 mm s⁻¹ für Sn(II) [Lippens, 1999]. In zahlreichen Beispielen, wie z. B. der thermischen Zersetzung von Zinn(IV)-sulfiden, konnte Mössbauer-spektroskopisch eine eindeutige Differenzierung der formalen Oxidationsstufen des Zinns in den verschiedenen Zersetzungsprodukten durchgeführt werden [Katada, 1975].

Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen an $Cu_{0,73}Sn_{1,27}P_{14}$ zeigen, dass eine Besetzung der M-Position mit Sn^{4+} ausgeschlossen ist. Abbildung 4.2.7 gibt das Mössbauer-Spektrum von $Cu_{0,73}Sn_{1,27}P_{14}$ wieder, in dem zwei unterschiedliche quadrupol-aufgespaltene Signale bei δ = 2,61(9) und 3,14(7) mm s⁻¹ klar für zwei kristallographisch unterschiedliche Sn^{2+} -Ionen sprechen. Die ionische Formulierung $[(M_{0,67})^+, (M^*_{0,33})^{4+}]^{2+}[(M^*)^{2+}(P^0)_{10}(P^1)_4]^{2-}$ ist somit durch eine eher kovalente Variante gemäß $[(M^+)_{1-x}, (M^{*2+})_x]^{(1+x)+}[(M^{*2+})(P_{14})]^{(1+x)-}$ zu ersetzen.

Ersetzt man das zweifach positiv geladene lone-pair-Kation auf der M'-Position durch ein formal dreifach positiv geladenes Kation, sollte mit einem einfach positiv geladenen Kation auf der M-Position eine geordnete Verteilung wie im Falle der M^{2+}/M^{2+} -Verbindungen möglich sein. Mit AgSbP₁₄ konnte erstmals die Kombination M^+/M^{-3+} realisiert werden (**Publikation 7**). Mössbauer-spektroskopisch wurde ein einziges, quadrupol-aufgespaltenes Signal bei δ = -12,37(2) mm s⁻¹ nachgewiesen, was im Verschiebungsbereich von Sb³⁺ liegt [Lippens, 2000]. AgSbP₁₄ stellt die erste strukturell charakterisierte, rein anorganische Verbindung mit kovalenter Sb-P-Wechselwirkung dar.

Neben den in Kapitel 4.2.1 besprochenen adamantan-analogen 0D-Polyphosphiden stellt Ag₃SnP₇ [Shatruk, 2000] die einzige bekannte Verbindung mit metalloiden Münzmetall [M₃Sn]-Clustern dar. In Ag₃SnP₇ werden die [Ag₃Sn]-Cluster in einer Polyphosphidteilstruktur aus ${}_{n}^{1}[P_{7}]^{5}$ -Baueinheiten stabilisiert. Einzigartig in der Polyphosphidchemie ist dabei die 1.4-verbrückte Kette von sesselförmigen P₆-Ringen. Gänzlich unbekannt war bis zum Beginn unserer Arbeiten ein [Au₃Sn]-Cluster, so dass konsequenterweise die Darstellung von Au₃SnP₇ versucht wurde (Publikation 8). In konventionellen Hochtemperatursynthesen ist Au₃SnP₇ in guter Ausbeute nicht zugänglich. Neben weißem Phosphor werden große Mengen an binären Nebenprodukten gefunden. Au₃SnP₇ (Raumgruppe P2₁/m, a = 6.219(2), b = 10.836(2), c = 6.318(2) Å, $\beta = 108.65(2)$ °, V = 403.4(2) Å³) kann durch die Mineralisator-Strategie in guten Ausbeuten neben kleinen Mengen an Au₂P₃ [Jeitschko, 1979] und AuSn₄ [Schubert, 1950] als Nebenphasen dargestellt werden. Phasenanalytische Ergebnisse deuten auf eine Diskrepanz zwischen den Gitterparametern von Bulkproben (a =6.343(3) Å, b = 10.955(3) Å, c = 6.372(3) Å, $\beta = 108.63(2)$ °, V = 419.6(3) Å³) und denen der Einkristallstrukturuntersuchung hin. Eine Orientierungsfehlordnung der [Au₃Sn]-Cluster, nachgewiesen durch Einkristallstrukturuntersuchungen, ist für diese Diskrepanz verantwortlich (Abbildung 4.2.8).

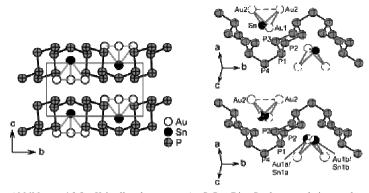


Abbildung 4.2.8: Kristallstruktur von Au_3SnP_7 . Die Strukturausschnitte rechts verdeutlichen die Orientierung von geordneten und orientierungsfehlgeordneten $[Au_3Sn]$ -Clustern relativ zur Polyphosphid-Teilstruktur in Au_3SnP_7 . Die Elementarzelle ist in rot eingezeichnet.

Entsprechende Beobachtungen wurden beim leichteren Homologen Ag_3SnP_7 nicht beschrieben. Dies deckt sich mit der Tendenz der Zunahme von Fehlordnungsphänomenen beim Übergang vom Silber- zum Gold-Homologen der $[M_3Sn]CuP_{10}$ -Reihe. Aus strukturchemischer Sicht ist dieser Zusammenhang nicht verwunderlich, da sich die ersten Koordinationssphären der $[M_3Sn]$ -Cluster in beiden Strukturfamilien sehr ähneln. Eine geringe, schmetterlingsartige Verzerrung (Abbildung 4.2.8) grenzt die $[M_3Sn]$ -Cluster der $[M_3Sn]P_7$ -von der $[M_3Sn]CuP_{10}$ -Familie ab. Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen bestätigen den metalloiden Charakter der $[M_3Sn]$ -Cluster in $[M_3Sn]P_7$ (Abbildung 4.2.9). Mit Isomerieverschiebungen von 1,97 (Ag_3SnP_7) und 1,79 mm s⁻¹ (Au_3SnP_7) liegen diese im Bereich intermetallischer Verbindungen.

Deutlicher als bei $[M_3\mathrm{Sn}]\mathrm{CuP}_{10}$ wird eine Verkleinerung der Isomerieverschiebung beim Übergang von der Silber- zur Goldverbindung beobachtet. Eine signifikant höhere Interaktion des Goldes innerhalb des Clusters zeichnet für diesen Effekt verantwortlich, was sich in einer Reduktion des s-Elektronendichte am Kernort äußert. Auffällig ist der Unterschied in der Quadrupolaufspaltung von ca. 0,3 mm s⁻¹ zwischen Ag₃SnP₇ und Au₃SnP₇, die auf eine höhersymmetrische Sn-Umgebung bei der Goldverbindung schließen lässt.

Die Differenz der mittleren M-Sn- und M-P-Abstände (Au₃SnP₇: \overline{d} (Sn-Au) = 2,747 und \overline{d} (Sn-P) = 2,578; Ag₃SnP₇ \overline{d} (Sn-Ag) = 2,845 \overline{d} (Sn-P) = 2,599 Å) ist bei der Goldverbindung geringer.



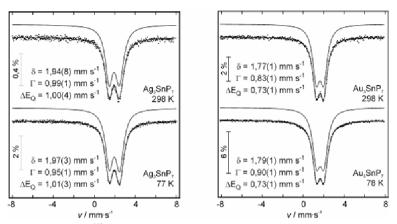


Abbildung 4.2.9: ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Spektren von Ag₃SnP₇ und Au₃SnP₇ bei unterschiedlichen Temperaturen. Beide Verbindungen zeigen ein quadrupol-aufgespaltenes Signal im Verschiebungsbereich intermetallischer Verbindungen.

Au₃SnP₇ spielt eine entscheidende Rolle bei der Darstellung von schwarzem Phosphor, die im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

4.2.3 2D-Polyphosphid: Niederdrucksynthese von schwarzem Phosphor

Die Darstellung der dichtesten und im Vergleich zu allen anderen Phosphormodifkationen am wenigsten reaktiven Form des Phosphors, des orthorhombischen oder schwarzen Phosphors, ist seit nunmehr mehr fast 100 Jahren Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen. Drei gängige Darstellungsverfahren sind bekannt, die unterschiedliche Synthese-Strategien verfolgen. Klassisch lässt sich schwarzer Phosphor aus rotem oder weißem Phosphor unter Hochdruckbedingungen darstellen [Bridgman, 1914a, 1914b und 1948]. Eine semi-katalytische Methode in flüssigem Quecksilber [Krebs, 1955] stellte die erste Synthese unter Normaldruck dar. Unter Verwendung einer Bismut-Schmelze als Lösungsmittel ist die Kristallisation des schwarzen Phosphors ebenfalls möglich [Brown, 1965; Maruyama, 1981; Baba, 1989]. Diese elegante, jedoch mit Aufwand in der Aufarbeitung verbundene Methode stellt den bisherigen Endpunkt in der Syntheseentwicklung dar. Beide zuletzt genannten Methoden sind vom mechanistischen Standpunkt her vollkommen unverstanden, und Erklärungsversuche tragen teilweise alchimistische Züge [Krebs, 1955]. Eine fundierte

50

wissenschaftliche Aufklärung der Bildungsmechanismen wäre wünschenswert. Schwarzer Phosphor ist in den letzten Jahren zusehends in den Blickpunkt der Forschung gerückt, da mittels verfeinerter Hockdruck-Synthesen [Shirotani, 1981; Endo, 1982] die Züchtung großer und qualitativ hochwertiger Phosphorkristalle möglich war. Durch eine eingehende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften konnten so neue Anwendungsfelder erschlossen werden [Morita, 1986]. Phosphide und schwarzer Phosphor werden als potentielle Kandidaten für den Einsatz in Lithium-Akkumulatoren diskutiert und erforscht [Pralong, 2002; Bichat, 2005; Qi, 2004], was eine nichttoxische, einfache und auf große Probenmengen skalierbare Syntheseroute erfordert. Trotz aller Anstrengungen ist es bis in die heutige Zeit eine Herausforderung, ein Verfahren zur Darstellung von schwarzem Phosphor von ausreichender Qualität und mit hohem Durchsatz zu entwickeln, welches diesen Anforderungen gerecht wird.

Schwarzer Phosphor lässt sich durch Umsetzung von rotem Phosphor im Überschuss, kleiner äquimolarer Mengen an Au und Sn, sowie SnI₄ als Mineralisator in einer konventionellen Hochtemperatursynthese in evakuierten ($p < 10^{-3}$ mbar) Quarzglasampullen bei 873 K darstellen (**Publikation 10**). Umfassende präparative Untersuchungen mit Variation der Edukte (siehe Tabelle 4.2.2) zeigen eindeutig, dass schwarzer Phosphor unter den vorliegenden Synthesebedingungen nur durch Zugabe von Au, Sn und SnI₄ und gleichzeitiger Bildung von Au $_3$ SnP $_7$ entsteht.

Tabelle 4.2.2: Ergebnisse systematischer Untersuchungen zur Darstellung von schwarzem Phosphor.

Edukte	Synthese- temperatur /K	Produkte
Au, Sn, P(rot), SnI ₄	873	P(schwarz), Au ₃ SnP ₇ , Sn ₄ P ₃ , SnI ₄
Au, Sn, P(rot), SnI ₄	923	P(schwarz), Au ₃ SnP ₇ , AuSn, SnI ₄
P(rot), SnI ₄	873	P(violett), SnI ₄
P(rot), SnI ₄ ,	873	P(violett), SnI ₄
P(schwarz)		
Impfkristalle		
Au, P(rot), SnI ₄	873	Au_2P_3 , P(weiß), P(rot)
Au, P(rot)	873	Au_2P_3 , P(rot)
Sn, P(rot), SnI ₄	873	Sn ₄ P ₃ , P(violet)
Au_2P_3 , P(rot)	873	Ausgangsmaterial, P(violett)
Au ₂ P ₃ , P(rot), SnI ₄	873	Ausgangsmaterial, P(violett)
Au ₃ SnP ₇ , P(rot), SnI ₄	873	Ausgangsmaterial, P(violett)
Ag ₃ SnP ₇ , P(rot), SnI ₄	873	Ausgangsmaterial, P(violett)
Ag ₃ SnP ₇ , P(rot)	873	Ausgangsmaterial, P(violett)
Au_3SnP_7	1073	Au ₂ P ₃ , AuSn, P(schwarz)

 SnI_4 scheidet sich nach beendeter Reaktion in Form oranger Kristalle ab (Abbildung 4.2.10). Eine Komproportionierungsreaktion mit eingesetztem Sn zu SnI_2 oder Folgeprodukte einer SnI_4 -Zersetzung, wie $Au_7P_{10}I$ [Jeitschko, 1979], PI_3 [Lance, 1976], P_2I_4 [Yuen, 1956] oder AuI_3 [Binnewies, 1978] sind nicht nachweisbar. Je nach Synthesetemperatur werden neben Au_3SnP_7 bei 873 K Sn_4P_3 und bei 923 K AuSn beobachtet. Die in Einkristallstrukturanalysen, Röntgenpulverdiffraktometrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesene hohe Kristallqualität deutet auf ein geringes MaB an Stapelfehlern in dem schichtartig aufgebauten Material hin.

Um detailliertere Aussagen zum Bildungsmechanismus des schwarzen Phosphors machen zu können, wurden in Kooperation mit Dr. P. Schmidt (Institut für Anorganische Chemie, TU Dresden) thermodynamische Modellierungen der Festkörper- und Gasphasengleichgewichte im System Au/Sn/P/(I) durchgeführt. Ziel der Modellierungen ist eine mit den experimentellen Beobachtungen zum Koexistenzverhalten der Phasen im System konsistente Wiedergabe des ternären Zustandsdiagramms Au/Sn/P.

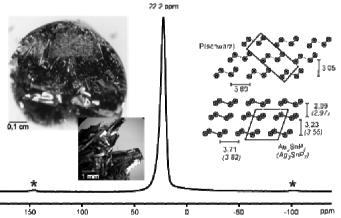


Abbildung 4.2.10: Schwarzer Phosphor, dargestellt aus P(rot), Au, Sn und SnI₄ bei 873 K, aufgewachsen auf Au $_3$ SnP $_7$ /Sn $_4$ P $_3$. SnI $_4$ scheidet sich nach beendeter Reaktion wieder als orangene Kristalle ab. Aufgetragen ist das 31 P-Festkörper MAS-NMR-Spektrum von P(schwarz), aufgenommen bei Raumtemperatur. Gegenübergestellt sind die Kristallstrukturen von P(schwarz) mit Blick auf (100) und Au $_3$ SnP $_7$ mit Blick auf (010). Die Strukturdaten von Ag $_3$ SnP $_7$ [Shatruk, 2000] sind der Literatur entnommen.

Demnach steht die ternäre Verbindung Au₃SnP₇ in Koexistenz zu Sn₄P₃ und AuSn (Dreieck IV; Abbildung 4.2.11). Die weiteren Phasengebiete (Dreiecke I – III; V – IX; Abb. 4.2.11) ergeben sich zwangsläufig aus dieser Konstellation.

Die Rechnungen stützen sich auf bekannte [Knacke, 1991; Barin, 1989] bzw. abgeschätzte und im Verlauf der Rechnungen optimierte thermodynamische Daten (Reaktionsentropien und Standardbildungsenthalpien) der Elemente sowie der kondensierten Phasen Au₂P₃, AuSn, AuSn₂, AuSn₄, Sn₄P₃, Sn₃P₄ und Au₃SnP₇. In die Gasphasengleichgewichte wurden die Spezies Au(g), Sn(g), P₄(g), P₂(g), P(g), PI₃(g), SnI₄(g), SnI₂(g) und I(g) einbezogen (Datenmaterial siehe **Publikation 10**).

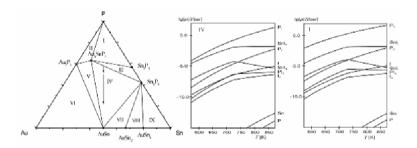


Abbildung 4.2.11: Das Dreistoffsystem Au/Sn/P bei 873 K, basierend auf experimentell beobachteten Phasen. In der Mitte und rechts sind die aus Festkörper-Gasphasen-Gleichgewichten berechneten Partialdrücke in den Phasendreiecken IV und I aufgetragen. Berücksichtigt wurden alle Ausgangsmaterialien und die möglichen Reaktionsnebenprodukte bei der Umsetzung zu schwarzem Phosphor.

Wie die Berechnung der Festkörper-Gasphasengleichgewichte zeigt, ist $P_4(g)$ für alle Koexistenzdreiecke des Systems die dominierende Gasphasenspezies. Aufgrund der relativ niedrigen Temperaturen ($T \le 873$ K) hat die Dissoziation von $P_4(g)$ zu $P_2(g)$ keinen maßgeblichen Einfluss auf die Gasphasenzusammensetzung. Der Partialdruck von $SnI_2(g)$, der nach $P_4(g)$ dominierenden Spezies, ist abhängig von der dem System zugegebenen Menge an Iod. Bei tiefen Temperaturen, kleinen Volumina bzw. großen Stoffmengen Iod kondensiert SnI_2 im Bodenkörper aus, und man erhält den Sättigungsdruck der Sublimation von $SnI_2(s)$. Nach vollständiger Sublimation verbleibt $SnI_2(g)$ mit einem Partialdruck nach dem idealen Gasgesetz vollständig in der Gasphase. Aufgrund experimenteller Befunde ist die Bildung von SnI_2 jedoch wenig wahrscheinlich. Weitere Gasphasenspezies des Iods $(SnI_4(g), PI_3(g))$

spielen mit Partialdrücken $p(i) \le 10^{-5}$ bar keine Rolle bei der Auflösung des Bodenkörpers bzw. bei möglichen Gasphasentransporten.

Die Qualität der Rechnungen und Abschätzungen ist anhand der Ergebnisse im Dreieck I abzulesen. Bei einer Bodenkörperzusammensetzung im Dreieck I (P/Au₃SnP₇/Sn₃P₄) erhält man den Gleichgewichtsdruck der druckreichsten Phase des Koexistenzgebietes P(s, rot). Der berechnete Druck (Abbildung 4.2.11, links) stimmt mit tabellierten Werten [Knacke, 1991] exakt überein.

Über einem Bodenkörper $Au_3SnP_7/Sn_4P_3/AuSn$ (Dreieck IV; Abb. 4.2.11) wird ebenfalls ein dominierender Partialdruck von $P_4(g)$ erhalten. Der Gleichgewichtsdruck liegt jedoch aufgrund der Stabilisierung der ternären Verbindung um etwa 2 Größenordnungen niedriger als im roten Phosphor. Die Zersetzung von reinem $Au_3SnP_7(s)$ führt zur Bildung von $Au_2P_3(s)$ und AuSn(s) (siehe Tabelle 4.2.2). Die Mengenverhältnisse der resultierenden Bodenkörper sind abhängig von der Temperatur und dem für die Gleichgewichtseinstellung verfügbaren Gasvolumen. So erhält man bei niedrigen Temperaturen und kleinen Volumina Sn_4P_3 als Hauptprodukt neben Au_3SnP_7 , bei höheren Zersetzungstemperaturen und großen Volumina dagegen AuSn. Experimentell wurde dieser Sachverhalt bestätigt.

Die Gesamtdrücke der festen Phasen sind in Abbildung 4.2.12 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass P(s, schwarz) gegenüber P(s, rot) im gesamten untersuchten Temperaturbereich die thermodynamisch instabile Modifikation des Phosphors ist. Eine thermodynamisch motivierte Abscheidung des schwarzen Phosphors aus der Gasphase ist also unter den vorliegenden Bedingungen grundsätzlich nicht möglich. Im Sinne des Zustandsbarogramms muss ein gegebener Phosphorpartialdruck innerhalb eines örtlichen oder zeitlichen Temperaturgradienten zunächst die Gleichgewichtslinie von P(s, rot) schneiden und entsprechend auskondensieren. Ausführliche Rechnungen zu Transportreaktionen sind in **Publikation 10** hinterlegt, die belegen, dass Phosphor in Form von P₄, im Sinne einer Sublimation ohne Transportmittel die einzig wirksame Transportspezies ist.

Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung von schwarzem Phosphor thermodynamisch nicht möglich ist, muss eine kinetisch kontrollierte Reaktion stattfinden.

Aus präparativen Untersuchungen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, dass die Bildung von Au₃SnP₇ zur Darstellung von schwarzem Phosphor zwingend erforderlich ist und dieser direkt auf Au₃SnP₇ aufwächst.

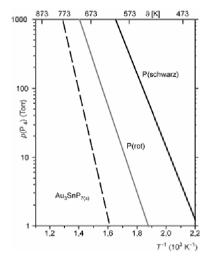


Abbildung 4.2.12: Zustandsbarogramm im System Au/Sn/P.

Ein struktureller Vergleich der beiden involvierten Verbindungen Au₃SnP₇ und P(schwarz) legt eine epitaktische Aufwachsung von schwarzem Phosphor auf Au₃SnP₇ nahe. In Abbildung 4.2.10 sind die Polyphosphid-Teilstrukturen beider Verbindungen gegenübergestellt. Bis auf eine Torsion der Sechsring-Fragmente werden die Bedingungen für eine epitaktische Aufwachsung erfüllt. In weiterführenden transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wird dieser Sachverhalt demnächst näher untersucht.

5 Münzmetall-Stannide

5.1 Einleitung

Zinn stellt ein Gebrauchsmetall dar, das aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften als Element, wie in Form von Verbindungen, in vielfältiger Weise Anwendung findet. Die umfangreiche Kristallchemie und die Eigenschaften von Zinnverbindungen sind kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst worden [Pöttgen, 2006]. Der niedrige Schmelzund hohe Siedepunkt weist Zinn als gutes Flussmittel in der Festkörperchemie aus [Kanatzidis, 2006]. In Legierungen findet Zinn in Loten eine breite Verwendung [Evans, 1994]. Den Münzmetall-Stanniden kommt in Loten eine besondere Rolle zu, da sie als Ausscheidungen in den Legierungen selbst und an den Grenzflächen Lot-Metall auftreten. Signifikant unterschiedliche Eigenschaften der Münzmetall-Stannide gegenüber den Loten erzeugen mechanische Spannungen an den Kontaktflächen, was zu ungünstigen Materialeigenschaften führt.

Lithium-, Zink- und Münzmetall-Stannide besitzen aus elektrochemisch-materialwissenschaftlicher Sicht ein Anwendungspotential als Ersatzmaterialien für die Elektroden in Lithium-Akkumulatoren [Winter, 1999; Bichat, 2005; Huggins, 1999]. Im Bereich der Münzmetall-Stannide sind in den Systemen Au-Ni-Sn [Neumann, 1996] und Au-Cu-Sn [Roeder, 1988; Karlson, 1990 und 1992a] umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, die unter Anderem zur Synthese und Charakterisierung von AuNi₂Sn₄ [Neumann, 1995] und AuCuSn [Karlson, 1992b] führten. Kürzlich berichteten Leonard et al. [Leonard, 2005] über die Darstellung und Kristallstruktur von nanokristallinem AuNiSn₂ und AuCuSn₂, welche ausschließlich in Polyolsynthesen zugänglich sein sollten. Aus Röntgenpulverdaten wurde ein Strukturmodell für diese beiden Verbindungen postuliert, das sich von der NiAs-Struktur ableiten lässt. Nach *Leonard* et al. bilden die Übergangsmetalle das Motiv einer hexagonal dichtesten Kugelpackung aus, worin Zinn die oktaedrischen Lücken dieser Anordnung besetzt. Aus diesem als "invertierte NiAs-Struktur" zu bezeichnenden Modell resultieren Sn-Sn-Abstände von 2,45 Å, die im Vergleich zu den Bindungslängen von α-Sn (2.81 Å) und β -Sn $(4 \times 3.02 \text{ Å})$ und $(2 \times 3.18 \text{ Å})$ [Donohue, 1974] deutlich zu kurz sind. Diese Struktur galt es erneut zu untersuchen.

56

5.2 Münzmetall-Stannide der Zusammensetzung MM'Sn₂

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Existenz von Münzmetall-Stanniden der Zusammensetzung $MM'Sn_2$ wurden die Kristallstrukturen von AuNiS n_2 und AuCuS n_2 bestimmt. Beide Verbindungen sind, im Gegensatz zu den Angaben bei Leonard et al., in konventionellen Hochtemperatursynthesen aus den Elementen zugänglich. In phasenanalytischen Untersuchungen mittels EDX-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wird die phasenreine Bildung von AuNiS n_2 und AuCuS n_2 bestätigt.

Tabelle 5.2.1: Zusammenstellung von Gitterparametern der hexagonalen Stannide MM'Sn₂, AuM'Sn₂ [Leonard, 2005], AuSn [Jan, 1963; Charlton, 1970] und PtSn [Harris, 1968; Shelton, 1981]. PtCuSn₂ zeigt eine $\sqrt{3}$ - Überstruktur mit vergrößerter a-Achse und dreifachem Zellvolumen.

Verbindung	a/Å	c/Å	c/a	V/\mathring{A}^3	Literatur
AuSn	4,323	5,523	1,278	89,4	[Jan, 1963]
AuSn	4,3222	5,5222	1,278	89,3	[Charlton, 1970]
AuNiSn ₂	4,1241(14)	5,2924(11)	1,283	78,0	diese Arbeit
AuNiSn ₂	4,093(1)	5,301(1)	1,295	76,9	[Leonard, 2005]
$AuCuSn_2$	4,2597(17)	5,2688(15)	1,237	82,8	diese Arbeit
AuCuSn ₂	4,2287(1)	5,2301(1)	1,237	81,0	[Leonard, 2005]
$AuPdSn_2$	4,158(2)	5,571(2)	1,340	83,4	diese Arbeit
PtSn	4,1014(2)	5,4405(2)	1,326	79,26	[Harris, 1968]
PtSn	4,104(2)	5,436(2)	1,325	79,29	[Shelton, 1981]
PtNiSn ₂	4,0878(8)	5,2873(17)	1,293	76,5	diese Arbeit
$PtCuSn_2$	7,186(4)	5,257(2)	0,732	235,1	diese Arbeit *

* a = 4,149 · $\sqrt{3}$ Å, c/a = 1,267/ $\sqrt{3}$, V = 78,4 · 3 Å³

Vergleicht man die Gitterparameter (Tabelle 5.2.1) und das Reflexmuster von AuNiSn₂ und AuCuSn₂ mit den Daten von AuSn [Jan, 1963; Charlton, 1970], einer im NiAs-Strukturtyp kristallisierenden Verbindung, wird die strukturelle Verwandtschaft dieser Verbindungen offensichtlich. Eine Vergrößerung des Zellvolumens liegt bei AuNiSn₂ und AuCuSn₂ nicht vor, jedoch deuten Überstrukturreflexe auf die Existenz einer NiAs-Überstrukturvariante hin. Mit diesem Befund scheidet bei nur einer zur Besetzung mit den Übergangsmetallen zur Verfügung stehenden Lage eine statistische Besetzung dieser Positionen in AuM'Sn₂ von vornherein aus. Au und Cu bzw. Ni müssen in einer geordneten Weise auf den Übergangsmetall-Positionen verteilt sein. Zur geordneten Verteilung von zwei unterschiedlichen Elementen auf der mit Gold besetzten 2a-Lage in AuSn (Raumgruppe P63/mmc, Gitter-

parameter siehe Tabelle 5.2.1) ist die Aufspaltung in zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen notwendig.

Unter Anwendung des Bärnighausen-Formalismus [Bärnighausen, 1980 und 1996] und Verwendung des AI Bandes der *International Tables* [Wondratschek, 2004] ist die Identifizierung der richtigen Raumgruppe durchführbar. Für den Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ existiert genau eine einzige Möglichkeit der Aufspaltung dieser Lage unter gleichzeitigem Erhalt des Zellvolumens. Einzig durch einen translationengleichen Übergang vom Index 2 in den Raumgruppentyp $P\overline{3}m1$ ist diese Aufspaltung zu realisieren (Abbildung 5.2.1).

	Au: 2a	Sn: 2c	
$P6_3/mmc$	$\overline{3}m.$	$\overline{6}m2$	
	0	1/3	
AuSn	0	2/3	
	0	1/4	
t2	\	1	\
	ļ	_	/
	Au: 1a	Ni: 1b	Sn: 2d
$P\overline{3}m1$	$\overline{3}m.$	$\overline{3}m$.	3m.
AuNiSn ₂	0	0	1/3
AUDINION2	0	0	2/3
	0	1/2	0,2831

Abbildung 5.2.1: Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen AuSn [Jan, 1963; Charlton, 1970] und AuNiSn₂ (**Publikation 12**).

Einkristallstrukturanalysen an AuNiSn₂ und AuCuSn₂ bestätigen diesen Raumgruppentyp und widerlegen damit das Strukturmodell von *Leonard* et al. [Leonard, 2005]. Daten zu den Einkristallstrukturanalysen und eine ausführliche Diskussion kristallchemischer Aspekte sind in **Publikation 12** hinterlegt.

Im Zuge systematischer Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden in Ergänzung zu AuNiSn₂ und AuCuSn₂ neue Stannide mit der Zusammensetzung *MM*'Sn₂ dargestellt. AuPdSn₂ (**Publikation 13**) und PtNiSn₂ zeigen keine Ausordnung der Übergangsmetalle und kristallisieren im Raumgruppentyp *P6*₃/*mmc*. Die Ausordnung der Übergangsmetalle bei AuNiSn₂ und AuCuSn₂ auf der einen und die statistische Verteilung

58

bei AuPdSn₂ und PtNiSn₂ auf der anderen Seite korrelieren mit den Unterschieden in den Kovalenzradien der beteiligten Elemente.

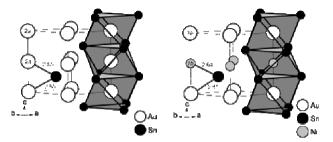


Abbildung 5.2.2: Kristallstrukturen von AuSn (Raumgruppe *P6*₃/*mmc*) [Jan, 1963; Charlton, 1970] und AuNiSn₂ (Raumgruppe *P*³*m*1 **Publikation 12**). Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Bindungslängenunterschiede führen zu Größenunterschieden in den AuSn_{6/6} und den NiSn_{6/6}-Oktaedern.

Im ersten Fall sind mit Kovalenzradien von 1,34 Å für Gold, 1,17 Å für Kupfer und 1,15 Å [Emsley, 1999] signifikante Unterschiede in den Radien vorhanden, die eine Verzerrung der hexagonal dichtesten Packung der Zinnatome bewirken. Die Zinn-Atome rücken aufgrund des freien z-Parameters (Abbildung 5.2.1) in der Weise auf die Übergangsmetalle zu, dass kleinere Cu/Ni- und größere Au-Sn Abstände realisiert werden.

 $PtCuSn_2$ zeigt einen um den Faktor $\sqrt{3}$ vergrößerten a-Gitterparameter (siehe Tabelle 5.2.1), was auf einen andere Ordnungsvariante der Übergangsmetallelemente schließen lässt. Einkristallstrukturuntersuchungen an $PtCuSn_2$ stehen noch aus.

Tabelle 5.2.2: ¹¹⁹Sn Mössbauer-spektroskopische Daten für AuM'Sn₂ (M' = Ni, Cu, Pd) bei 298 K. δ = Isomerieverschiebung, ΔE_Q = Quadrupolaufspaltung, Γ = experimentelle Halbwertsbreite.

-			
Verbindung	δ /mm s ⁻¹	$\Gamma/\mathrm{mm~s^{-1}}$	$\Delta E_{\rm Q}$ /mm s ⁻¹
AuNiSn ₂	2,00(1)	0,99(2)	0,60(1)
$AuPdSn_2$	2,10(1)	0,91(2)	0,49(1)
$AuCuSn_2$	2,26(2)	0,90(2)	0,39(1)

60

Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen an $AuM'Sn_2$ mit M' = Ni, Cu, Pd unterstützen die Strukturdaten. Aufgrund der nicht-kubischen Lagesymmetrie der Sn-Atome wird jeweils ein quadrupol-aufgespaltenes Signal beobachtet.

Entsprechend der Valenzelektronenzahl wird die niedrigste Isomerieverschiebung bei AuNiSn₂ und die höchste bei AuCuSn₂ gefunden, was auf einen kontinuierlichen Anstieg der s-Elektronendichte an den Sn-Kernen hindeutet.

Quantenchemische Rechnungen an AuSn und AuNiSn₂ zeigen, das der Austausch von einem Gold durch ein Nickel-Atom kaum einen Einfluss auf die Bindungssituation in den Verbindungen hat (**Publikation 13**). Entlang [001] werden vergleichbare Bindungsstärken für die Au-Au- wie für die Au-Ni-Bindungen beobachtet. Ein leichter Rückgang der Bindungsenergie der Au-Sn-Bindungen in AuNiSn₂, im Vergleich zu AuSn, wird durch eine Erhöhung der Bindungsenergie der Ni-Sn-Bindungen ausgeglichen.

6 Spezielle Methoden zur Strukturuntersuchung von Verbindungen mit hoher Ionendynamik

Verbindungen mit hohen Ionenmobilitäten stellen besondere Anforderungen an die Methoden der Strukturuntersuchung. Beugungsmethoden mittels Röntgenstrahlen oder Neutronen sind immer mittelnde Methoden, die über eine Vielzahl von Elementarzellen durch Beugung an den Elektronen oder am Kern selbst mitteln. Die Dauer der Interaktion der Röntgenphotonen oder Neutronen mit den Elektronen bzw. dem Kern ist dabei um ein vielfaches kürzer als die Periode einer Gitter-Schwingung. Im Beugungsexperiment resultiert immer ein quasi stationäres Bild der atomaren Verteilung, das aus einer Vielzahl von Konfigurationen gewonnen wird. Bei Ionenleitern kommt neben der thermischen Bewegung die Mobilität der Ionen (Frequenz des Platzwechsels) hinzu, so dass man zur Beschreibung der Atomyerteilung oftmals auf eine Unterbesetzung von Atompositionen zurückgreifen muss. Bei den klassischen, harmonischen Methoden der Strukturverfeinerung ist die einzige Möglichkeit der Modellierung die Einführung von gering besetzten Splitpositionen mit der Tendenz zur Ausbildung von hohen Korrelationen zwischen den oftmals eng benachbarten Positionen. Zur Vermeidung dieses Sachverhaltes wurde durch Kuhs und Schulz [Zucker. 1982a und 1984; Kuhs, 1992] eine Erweiterung der Auslenkungsparameterbeschreibung entwickelt, die sich exzellent zur Beschreibung von Materialien mit statistischer und/oder dynamischer Fehlordnung, also auch und ganz besonders ionenleitenden Materialien, eignen, Grundvoraussetzung ist die Sammlung von Hochwinkel-Daten, die Durchführung einer exakten Absorptionskorrektur und die kritische Betrachtung der erhaltenen Auslenkungsparameter bezüglich physikalischer Relevanz. Die Qualität der Bestimmung kann anhand einfacher Mechanismen, wie der Größe der negativen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in Relation zu den positiven Dichten, abgeschätzt werden [Bachmann, 1984]. Beispiele der Anwendung von nichtharmonischer Verfeinerung bei ionenleitenden Verbindungen sind Li₃N [Zucker, 1982b], Ag₃SI [Perenthaler, 1981] oder RbAg₄I₅ [Kuhs, 1983]. Der Einfluss einer Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung mit Generierung von statischer Fehlordnung wurde erfolgreich durch eine nichtharmonische Verfeinerung der Cd²⁺- und Zn²⁺-Ionen in CdPS₃ und ZnPS3 illustriert [Boucher, 1994].

Im Anschluss an eine nichtharmonische Verfeinerung besteht durch die Berechnung von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (engl. probability density function, pdf) und effektiven Einteilchenpotentialen (engl. effective one partical potentials, opp) die Mög-

lichkeit, Aussagen über die Anisotropie der Ionenbeweglichkeit und die bevorzugten Diffusionspfade in Ionenleitern zu machen [Bachmann, 1984], Durch eine besetzungsfaktorgewichtete pdf, die so genannte jpdf (engl. joint probability density function) ist eine potentialabhängige Beschreibung der Diffusionspfade in Ionenleitern realisierbar. In anisotropen Materialien lassen sich so die bevorzugten Pfade mit den zugehörigen Potentialbarrieren ermitteln. Wichtig ist dabei die Tatsache, dass sich physikalisch sinnvolle, effektive Einteilchenpotentiale nur aus vollständig besetzten Positionen ableiten lassen. Bei unterbesetzten Positionen werden Pseudopotentiale bestimmt, welche die tatsächlichen Potentialbarrieren zum Teil deutlich unterschreiten können [Bachmann, 1984]. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung lassen sich aus diesen Ergebnissen jedoch Strategien zur Materialoptimierung entwickeln, wie am Beispiel von Ag_5Q_2X gezeigt werden kann (Publikation 3). Aus Strukturdaten, wie z. B. den Ag-Ag-Abstandskarten von Ag₅Te₂Cl und Ag₅Te₂Cl_{0.5}Br_{0.5} wird direkt ersichtlich, dass nicht nur der Abstand der Positionen allein, sondern auch die Koordination des mobilen Ions beim Platzwechsel für das Potential entscheidend ist.

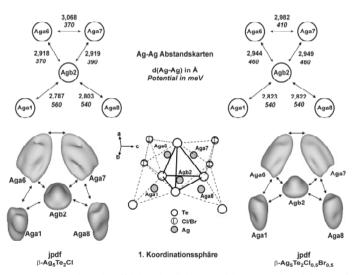


Abbildung 6.1: Abstände, effektive Einteilchenpotentiale (opp) und gewichtete Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (jpdf) von β-Ag₅Te₂Cl und β-Ag₅Te₂Cl_{0.5}Br_{0.5}.

Beim Austausch von Chlorid durch Bromid werden signifikant Potentialbarrieren verändert. Die ipdf-Analyse zeigt eindeutig, dass die niedrigsten Potentialbarrieren bei ausschließlicher Tellurkoordination im Diffusionsweg realisiert werden, iedoch nimmt das Halogenid ebenfalls Einfluss auf das Silber während des Platzwechselvorganges (Abbildung 6.1, Mitte). Durch die exakte Beschreibung der Silberverteilung können die effektiven Diffusionswege sichtbar gemacht werden, die nicht zwangsläufig gleichbedeutend mit den kürzesten Abständen zwischen den verfeinerten Positionen sein müssen. Für eine erfolgreiche Interpretation von elektrischen Eigenschaften ist bei ionenleitenden Materialien die Verwendung von nichtharmonischen Termen zur Beschreibung der Ionenverteilung unerlässlich. Die aus den Röntgendaten ermittelten Potentialbarrieren (Abbildung 6.1) stimmen gut mit den Ergebnissen der Aktivierungsbarrierenbestimmung aus NMR-spektroskopischen Messungen (0,48 eV, Publikation 4) oder Impedanz-Spektroskopie (0,44 eV, Publikation 1) überein.

Aus der pdf einer Position lassen sich exakte Bindungslängen zu Nachbarpositionen bestimmen. Ein Atom hat seine bevorzugte Aufenthaltsposition im integralen Maximum der pdf. Bei nichtharmonischer Auslenkung bzw. Verteilung der Atome sind die verfeinerte und tatsächliche Position eines Atoms nicht deckungsgleich. Als Beispiel mag die Gegenüberstellung der harmonischen und nichtharmonischen Verfeinerung des Lithiumselenoborates Li₇B₇Se₁₅ dienen, wo sich die Bindungsabstände des Lithiums zum Selen signifikant unterscheiden (Publikation 14).

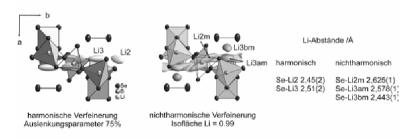


Abbildung 6.2: Gegenüberstellung der Lithiumverteilung innerhalb des Diffusionskanals in Li₇B₇Se₁₅ (**Publikation 14**). Aus der nichtharmonischen Beschreibung der Lithiumverteilung resultieren genauere, physikalisch sinnvollere Li-Se-Bindungslängen. Mit der Besetzung der Li3bm Position wird die Auslenkung der Se₂-Hantel verständlich.

Eine nichtharmonische Beschreibung der Lithiumverteilung machte es in diesem Beispiel erst möglich, die Auslenkung der Se₂-Hantel sinnvoll zu deuten. Die signifikante Li-Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung der Hantel ist der Grund für die Auslenkung des Selens.

Mittels temperaturabhängiger Einkristallstrukturanalyse lässt sich dynamische von statischer Fehlordnung differenzieren, wenn der Gang der effektiven Einteilchenpotentiale betrachtet wird. Im Falle einer statischen Fehlordnung ist das effektive Einteilchenpotential temperaturunabhängig, während es sich bei dynamischer Fehlordnung drastisch ändert. Bei $Ce_3Ag_{0.62(1)}S_{3-x}Cl_xSiS_4$ ($x\approx0.4$) [Schleid, 2007] konnte eine dynamische Fehlordnung von Silber entlang flächenverknüpfter S/Cl-Oktaeder nachgewiesen werden. Das Potential entlang des Silberstranges (siehe Abbildung 6.3) fällt mit steigender Temperatur signifikant ab.

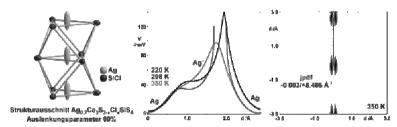


Abbildung 6.3: Silberfehlordnung entlang flächenverknüpfter (S/Cl)₆-Oktaeder in $Ce_3Ag_{0.62(1)}$ $S_{3x}Cl_xSiS_4$ ($x\approx0,3$) [Schleid, 2007]. Die aus jpdf-Analysen entlang des Silber-Diffusionsweges erhaltenen opp zeigen eine signifikante Temperaturabhängigkeit, was auf dynamische Fehlordnung schließen lässt.

Anhand der drei aufgeführten Beispiele wird das Potential der nichtharmonischen Verfeinerung zur Beschreibung von Fehlordnungsphänomenen in kristallinen Festkörpern deutlich. Mit einfachen und in vielen Laboratorien zur Verfügung stehenden Mitteln lassen sich umfassende Aussagen über strukturelle und physikalische Eigenschaften von Festkörpern erhalten.

64

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser festkörperchemisch orientierten Arbeit wurde der Schwerpunkt der Forschung auf die Synthese, Charakterisierung und Optimierung von Verbindungen mit hoher Ionendynamik gelegt. Das Interesse galt Verbindungsklassen, die einen direkten Bezug zu Materialien im Bereich der Energiespeicherung und -erzeugung besitzen.

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war die Entwicklung eines Synthesekonzeptes, das auf einer Mineralisatorzugabe in Form von Metallhalogeniden zu den Eduktgemischen beruht. Dieses Konzept konnte erfolgreich zur Darstellung einer Reihe neuer Verbindungen und der phasenreinen Synthese von Bulkproben angewendet werden. Das Synthesespektrum reicht dabei von der Niederdruck-Synthese von schwarzem Phosphor und Polyphosphiden mit polymeren Baueinheiten bis hin zur Darstellung und Kristallzüchtung von ionenleitenden Silber(I)-polychalkogenidhalogeniden. Durch Mineralisatorzugabe konnten Reaktionszeiten minimiert und die Kristallqualitäten erhöht werden. In einigen Fällen, wie zum Beispiel bei Cu_2P_{20} oder schwarzem Phosphor, war eine Synthese ohne Mineralisatorzugabe in konventionellen Hochtemperaturumsetzungen nicht möglich.

Als unabdingbar zur Untersuchung der Kristallstrukturen von ionenleitenden Verbindungen hat sich die Anwendung der Methode der nichtharmonischen Verfeinerung herausgestellt. Mittels einer nichtharmonischen Beschreibung der Ionenverteilung konnten exakte Aussagen über die Ionendynamik und die Anisotropie der Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Ionenleiter unter Anwendung dieser Methode untersucht. Die vorliegenden Ergebnisse und diskutierten Beispiele sollen auch zur breiten Anwendung der Methode auf alle Verbindungen mit Fehlordnungsproblematik anregen. Im Zuge der Weiterentwicklung der Technik der Messinstrumente wie der Rechenleistung der Computer steht der standardmäßigen Anwendung dieser modernen Verfeinerungsmethode nichts mehr im Wege. Splitverfeinerungen mit stark korrelierenden Parametern und ungenügend genaue Bindungslängenbestimmungen werden damit minimiert oder vermieden.

Basierend auf der vollständigen strukturellen und elektrochemischen Charakterisierung von trimorphem Ag₅Te₂Cl wurden umfangreiche Substitutionen in der Anionenteilstruktur vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass der partielle Austausch von Anionen einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften besitzt. Durch Variation der Zusammensetzung lassen sich die Existenzbereiche der unterschiedlichen Polymorphe steuern und eine variable Einstellung der Leitfähigkeit mit der Temperatur erreichen. Damit

ist eine gezielte Einstellung der elektrischen Eigenschaften in einem weiten Temperaturfenster möglich, das auch und besonders den technisch relevanten Bereich um Raumtemperatur einschließt. Die Ionen-Teilleitfähigkeiten der substituierten Verbindungen bei Raumtemperatur liegen nur noch ca. eine Größenordnung unter dem Wert der Leitfähigkeit des bisher besten Ionenleiters Rb₄Cu₁₆I₇Cl₁₃.

Neben Verbindungen des Ag_3Q_2X -Typs mit Q = Chalkogen und X = Halogen konnten eine Reihe neuer polymorpher Verbindungen mit bisher unbekannten Strukturtypen charakterisiert werden. Auf dem quasibinären Schnitt Ag_2Q -AgX ergänzt der $Ag_{19}Q_6X_7$ -Typ die bisher strukturell abgesicherten Vertreter Ag_5Te_2Cl und Ag_3SX . Mit den $Ag_{23}Te_{12}Br$ -, $Ag_{23}Te_{12}I$ - und $Ag_{10}Te_4Br_3$ -Typen wurden erstmals Münzmetall-Polychalkogenidhalogenide synthetisiert, welche sich innerhalb des Phasendreiecks AgX- Ag_2Q -Q befinden. Ein unterschiedlicher Grad an kovalentem Bindungsanteil innerhalb der Chalkogen-Teilstruktur zeichnet diese neue Verbindungsklasse aus. Allen oben genannten Beispielen ist gemein, dass ausgehend von Q = Te und X = Br ein partieller Austausch in der Anionenteilstruktur, unter Erhalt der Strukturen der ternären Ausgangsverbindung, möglich ist. In allen Fällen führt eine partielle Substitution innerhalb der Anionenteilstruktur zu einer Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen und kann somit als Werkzeug zur Materialoptimierung herangezogen werden.

Der Anteil an kovalent gebundenem Chalkogen in Form von Te₂-Hanteln bestimmt maßgeblich die elektrischen Eigenschaften der Silber(I)-polychalkogenidhalogenide. Bei tetramorphem $Ag_{10}Te_4Br_3$ wurde eine signifikant erhöhte Silber-Mobilität im Bereich der Te₂-Hanteln nachgewiesen. Die Ionen-Teilleitfähigkeiten der Hochtemperatur-Polymorphe liegen im Bereich der besten bisher bekannten Ionenleiter. Durch die Anionensubstitution ist die Stabilisierung der Hochtemperatur-Modifikationen bei Raumtemperatur möglich, was mit einer Variation der Leitfähigkeit um ca. 2–3 Größenordnungen bei Raumtemperatur einhergeht. Der im unsubstituierten Fall bei Raumtemperatur stabile γ -Ag₁₀Te₄Br₃-Typ, mit einer geordneten Silberverteilung, wird bei Selen- oder Iod-Substitution durch den β -Ag₁₀Te₄Br₃-Typ und bei Schwefel-Substitution sogar durch den α -Ag₁₀Te₄Br₃-Typ ersetzt. In beiden Hochtemperatur-Polymorphen ist Silber fehlgeordnet, was niedrige Aktivierungsbarrieren und hohe Leitfähigkeiten mit sich bringt. Im Vergleich zu Ag₃Te₂Cl, das keinerlei kovalente Wechselwirkung in der Chalkogenid-Teilstruktur besitzt, weist Ag₁₀Te₄Br₃ über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 473 K eine um ca. eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit auf.

In den Ag₂₃Te₁₂Br-, Ag₂₃Te₁₂I- und Ag₁₀Te₄Br₃-Typen wird innerhalb der kovalent gebunden Chalkogen-Teilstruktur eine strukturelle Frustration beobachtet, die zu Fehl-

ordnungsphänomenen führt. Bei Verbindungen des $Ag_{10}Te_4Br_3$ -Typs tritt die Frustration erst in den Hochtemperatur-Polymorphen auf, während bei den Verbindungen des $Ag_{23}Te_{12}Br_1$ -und $Ag_{23}Te_{12}I$ -Typs bislang ausschließlich frustrierte Teilstrukturen beobachtet wurden. Die Frustration der kovalent gebundenen Teilstrukturen stellt damit eine Stoffeigenschaft dieser neuen Verbindungsklasse dar.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Silber-Ionenleiter zeigen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Anisotropie in der Silberdynamik, welche von einer eindimensionalen Beweglichkeit entlang Strängen in α-Ag₅Q₂X über eine schichtartige, zweidimensionale Verteilung in γ -Ag₁₀ O_4X_3 bis hin zu einer fast vollständig ungerichteten Dynamik in Ag₂₃Te₁₂I reicht. Aus strukturchemischen Betrachtungen, welche zur Entdeckung des Aufbauprinzips aller untersuchten Ionenleiter führte, konnte die Anisotropie in direkte Beziehung zur Anionenteilstruktur gesetzt werden. Allen in dieser Arbeit untersuchten Silber-Ionenleitern ist ein Strukturprinzip gemein, das sich anschaulich mit einer topologischen Betrachtung der Anionenteilstruktur darstellen lässt. Mittels Netzwerken aus isolierten Anionen, Polychalkogenid-Baueinheiten und Halogenid-Strängen lassen sich die komplexen Strukturen anschaulich wiedergeben. Das Silber verteilt sich entlang und innerhalb der Chalkogenid-Netzwerke und wird durch die Halogenid-Baueinheiten quasi separiert. Die Polychalkogenid-Baueinheiten interpenetrieren die Netzwerke und koppeln unter Ausprägung der angesprochenen strukturellen Frustration über die Silberteilstruktur miteinander. Das gefundene Aufbauprinzip lässt sich auf weitere Münzmetall-Polychalkogenide wie Ag_{4.53}Te₃ oder Ag₁₂Te₆S erweitern und trägt damit zum besseren Verständnis der komplexen Strukturchemie dieser Verbindungen bei.

Der Stoffklasse der Polyphosphide konnte im Zuge dieser Arbeit eine Reihe neuer Verbindungen hinzugefügt und strukturell charakterisiert werden. Aus der Vielzahl der unterschiedlichen Polyphosphide wurde der Schwerpunkt auf Münzmetall-Polyphosphide mit molekularer, polymerer und schichtartiger Polyphosphid-Teilstruktur gelegt. Bei den Polyphosphiden mit molekularem Aufbau gelang die strukturelle Charakterisierung von Au₃SnP₇ und Au_{3-x}SnCu_{1+x}P₁₀, mit bisher nicht beobachteten [Au₃Sn]-Heterocluster-Einheiten. Diverse Arten von Fehlordnungsvarianten erforderten das Zusammenspiel von Beugungs- und Spektroskopie-Methoden zur vollständigen Charakterisierung des leichteren Silber-Homologen Ag₃SnCuP₁₀.

Nach Optimierung der Synthesebedingungen unter Anwendung des Mineralisatorprinzips war die Darstellung der im HgPbP₁₄-Typ kristallisierenden $M_{1\pm x}M'_{1\pm x}$ P₁₄ Phasen (M = Cu, Ag, M' = Sn) im Grammmaßstab möglich. Angeschlossene Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen an der Kupfer-Verbindung belegen ein Nicht-Zintl-Verhalten dieser

Polyphosphide. Erstmals gelang mit AgSbP₁₄ die Synthese und Charakterisierung einer rein anorganischen Verbindung mit einer Sb-P-Bindung. Somit wurde im HgPbP₁₄-Strukturtyp die bisherige Kationen-Kombination M^{2+}/M^{2+} durch die beiden Varianten $(M^+,M^{-2+})/M^{-2+}$ und M^+/M^{-3+} ergänzt. Im Besonderen das letztgenannte Beispiel eröffnet interessante Perspektiven für weitergehende Synthesen und Untersuchungen.

Cu₂P₂₀ stellt das erste binäre Polyphosphid mit einem [P₂₀]²-Polyanion dar, welches das Bindeglied zwischen der Elementchemie des Phosphors (Hittorf'scher und faserförmiger Phosphor) und der Addukt-Chemie mit Kupfer-Halogeniden ((CuBr)₁₀Cu₂P₂₀) bildet.

Unter Anwendung des Mineralisator-Prinzips gelang die Umwandlung von rotem Phosphor in orthorhombischen oder schwarzen Phosphor unter Vakuum-Bedingungen bei 873 K. Thermodynamische Modellierungen und Betrachtungen zu Gasphasenreaktionen schließen eine thermodynamische Kontrolle aus. Die kinetisch motivierte Umwandlung verläuft möglicherweise in einer epitaktischen Reaktion auf der Substratoberfläche von zuvor unbekanntem Au₃SnP₇.

Im Rahmen der Synthese von intermetallischen Verbindungen konnten fünf Stannide der Zusammensetzung MM Sn₂ mit M = Au, Pt und M' = Cu, Ni, Pd dargestellt und strukturell, spektroskopisch und quantenchemisch charakterisiert werden. Je nach Radienverhältnis der späten Übergangsmetalle kristallisieren die Verbindungen im NiAs-Strukturtyp in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ oder bilden Überstrukturvarianten davon aus. Bei annähernd gleich großen Radien der Übergangsmetalle wird der Raumgruppentyp $P6_3/mmc$ realisiert (AuPdSn₂), während bei signifikant unterschiedlichen Radien, wie im Falle von AuNiSn₂ oder AuCuSn₂, der Raumgruppentyp $P\overline{3}m1$ auftritt. Im ersten Fall werden die Übergangsmetalle statistisch auf allen zur Verfügung stehenden M und M'-Position verteilt, während bei unterschiedlichen Radien eine Ausordnung erfolgt. Es treten unterschiedliche Ausordnungsvarianten auf, die im Falle des Raumgruppentyps $P\overline{3}m1$ zu alternierenden Schichten von M und M'-Atomen parallel der ab-Ebene führt. Bei PtCuSn₂ wird ein anderer Ausordnungsmechanismus beobachtet, dessen Aufklärung noch aussteht.

Ein großer Teil der aufgeführten Ergebnisse aus den unterschiedlichen Themengebieten ist bereits in Fachzeitschriften publiziert oder befindet sich im Druck. Auf den folgenden Seiten sind diese Publikationen nach Themenbereichen sortiert aufgeführt. Daten der bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen wurden im Anhang hinterlegt.

Die vorliegende Arbeit hat eine Vielzahl von Fragen gelöst und Erkenntnisse gebracht, aber auch neue Wege aufgezeigt, die in den folgenden Jahren weiter verfolgt werden müssen:

Ionenleiter

- Neben der Fortführung der Arbeiten an Silber-Ionenleitern ist der Transfer der Synthesestrategien auf anwendungstechnisch relevantere Lithium-Verbindungen vorgesehen.
- Im Hinblick auf die technische Entwicklung in der Halbleiter- und Mikroelektronik-Industrie (neuartige Speichermedien) ist eine Untersuchung der Eigenschaften von nanokristallinen Ionenleitern ein zukünftiger Forschungsschwerpunkt. Dabei steht die Machbarkeit, Reproduzierbarkeit und Effizienz neu zu entwickelnder Synthesestrategien und Analysemethoden im Vordergrund.
- Die neue Verbindungsklasse der Silber(I)-polychalkogenidhalogenide wird der Ausgangspunkt für weitere systematische Untersuchungen zur Existenz von höher kondensierten Polychalkogenidhalogeniden sein. Mit der Realisierung eines höheren Kondensationsgrads ist eine effizientere Steuerung der Ionenbeweglichkeit innerhalb der Anionenteilstruktur wahrscheinlich, was sich sowohl positiv auf die Leitfähigkeiten als auch auf das Verhältnis von elektronischem zu ionischem Anteil auswirken sollte. Ein Austausch des Silbers mit anderen, potentiell mobilen Ionen wie Li⁺, Na⁺, oder Cu⁺ ist geplant, um die Einflüsse der mobilen Spezies in Wechselwirkung mit der Anionenteilstruktur zu verstehen.

Polyphosphide

- ➢ Erste Erfolge in der Polyphosphidchemie, wie die Darstellung von Cu₂P₂₀, AgSbP₁₄ oder der Vereinfachung der Darstellung des schwarzen Phosphors deuten das große Potential an, welches trotz intensiver Forschungstätigkeit in dieser Verbindungsklasse steckt. In Zukunft werden die Syntheseprinzipien weiter verfeinert und zur Darstellung neuer Verbindungen genutzt. In der Polyphosphidchemie steht zum Beispiel die Darstellung von ½[P₃]¹⁻ immer noch aus. Durch den Einbau von Übergangs- oder Seltenerdmetallen in M[(M')²⁺,(M')³⁺]P₁₄ sollten neue Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften darstellbar sein. Die gesamten beschriebenen Polyphosphide werden in Zukunft bezüglich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht.
- ➤ Ein wichtiges Arbeitsfeld wird die Li-Intercalation in schwarzen Phosphor und die schichtartig aufgebauten Polyphosphide, wie zum Beispiel Cu₂P₂₀ sein. Durch die

einfache Art der Darstellung von qualitativ hochwertigem schwarzen Phosphor, ohne giftige Zusatzstoffe und aufwendige Aufbereitungsverfahren, steht einer technischen Nutzung von der Syntheseseite her nichts mehr im Weg.

In einer interdisziplinären Zusammenarbeit mit Herrn Dr. P. Schmidt, (TU Dresden) und Herrn Dr. B. Chevalier (Institut de Chimie de la Matière Condensée, Bordeaux) werden in der Zukunft sowohl die theoretischen Aspekte der Bildungsmechanismen und die Thermodynamik als auch systematische Untersuchung von Stoffeigenschaften vorangetrieben.

Stannide

➤ Im System MM'Sn₂ (M, M' = späte Übergangsmetalle) haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass der Strukturtyp eine Variation der M und M' Radien toleriert und als Folge dessen zur Überstrukturbildung neigt. In weiterführenden Untersuchungen wird die Synthese neuer Stannide mit weiteren, späten Übergangsmetallen angestrebt. Durch Analyse der zugrunde liegenden Gruppe-Untergruppe-Beziehungen werden anschließend die strukturchemischen Zusammenhänge zwischen Radienverhältnis und Struktur dargelegt. Die Kenntnis der Verbindungen ist für Löt- und Kontaktstellen in der Mikroelektronik von Interesse.

70

69

8 Literatur

[Charlton, 1970] [Chykrhrij, 1999]

o Literatur	
[Agrawal, 1999]	R. C. Agrawal, R. K. Gupta J. Mater. Sci. (1999), 34 1131.
[Alberti, 2001]	G. Alberti, M. Casciola, Solid State Ionics (2001), 145 3.
[Araki, 1991]	T. Araki Z. Kristallogr. (1991), 194 161.
[Baba, 1989]	M. Baba, F. Izumida, Y. Takeda, A. Morita <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> (1989), 28 1019.
[Bachmann, 1984]	R. Bachmann, H. Schulz Acta Crystallogr. (1984), A40 668.
[Bale, 2002]	D. H. Bale, M. E. Bussel 223 rd ACS Meeting Orlando, April (2002), Abstract
. , ,	COL-311.
[Barin, 1989]	I. Barin in Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Weinheim (1989).
[Bärnighausen 1980]	H. Bärnighausen Commun. Math. Chem. (1980), 9 139.
[Bärnighausen 1996]	H. Bärnighausen, U. Müller Symmetriebeziehungen zwischen den Raum-
	gruppen als Hilfsmittel zur straffen Darstellung von Strukturzusammenhängen
	in der Kristallchemie, Universiät Karlsruhe und Universität/GH Kassel,
	Deutschland, (1996).
[Baudler, 1993]	M. Baudler, K. Glinka Chem. Rev. (1993), 93 1623.
[Baudler, 1982]	M. Baudler Angew. Chem. (1982), 94 520; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. (1982),
	21 492.
[Baudler, 1987]	M. Baudler Angew. Chem. (1987), 99 429; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. (1982),
	26 419.
[Bawohl, 2006]	M. Bawohl, Diplomarbeit (2006), Universität Münster.
[Bayler 1996]	A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur J. Am. Chem. Soc.
	(1996), 118 , 7006.
[Beck, 2004]	G. Beck, C. Korte, J. Janek, F. Gruhl, M. von Kreutzbruck J. Appl. Phys.
	(2004), 96 5619.
[Beeken, 1992]	R. B. Beeken, S. M. Wang, D. R. Smith <i>Solid State Ionics</i> (1992), 53-56 220.
[Besenhard, 1999]	J. O. Besenhard <i>Handbook of Battery Materials</i> , Whiley VCH, Weinheim
	(1999).
[Bichat, 2005]	MP. Bichat, JL. Pascal, F Gillot, F. Favier Chem. Mater. (2005), 17 6761.
[Binnewies, 1978]	M. Binnewies <i>Z. Naturforsch</i> . (1978), 33b 570.
[Blachnik, 1973]	R. Blachnik, G. Kudermann, Z. Naturforsch. (1973), 28b 1.
[Blachnik, 1985]	R. Blachnik, H. A. Dreisbach, <i>J. Solid State Chem.</i> (1985), 60 115.
[Boucher, 1994]	F. Boucher, M. Evain, R. Brec J. Alloys Compd. (1994), 215 63.
[Boukamp, 2004]	B. A. Boukamp <i>Solid State Ionics</i> (2004), 169 65.
[Bradley, 1967a]	J. N. Bradley, P. D. Greene <i>Trans. Faraday Soc.</i> (1967), 63 2516.
[Bradley, 1967b]	J. N. Bradley, P. D. Greene <i>Trans. Faraday Soc.</i> (1967), 63 424.
[Brauer, 1937]	G. Brauer, E. Zintl Z. Phys. Chem., Abt. B (1937), 37 323.
[Bridgman, 1914a] [Bridgman, 1914b]	 P. W. Bridgman J. Am. Chem. Soc. (1914), 36 1344. P. W. Bridgman Phys. Rev. (1914), 3 153.
[Bridgman, 1948]	P. W. Bridgman <i>Proc. Am. Acad. Arts Sci.</i> (1948), 76 55.
[Bromley, 2002]	S. T. Bromley, S. A. French, A. A. Sokol, P. V. Sushko, C. Richard, A. Catlow
[Diofilicy, 2002]	Recent Advances in Computational Chemistry (2002), 1 45.
[Brown, 1965]	A. Brown, S. Rundquist Acta Crystallogr. (1965), 19 684.
[Charlton, 1970]	J. S. Charlton, M. Cordey-Hayes, I. R. Harris J. Less-Common Met. (1970), 20
[Charlion, 1970]	J. D. Charlion, 141. Colucy-flayes, I. R. Hairis J. Less-Common Met. (1970), 20

S. Chykhrij Pol. J. Chem. (1999), 73 1595.

[Deiseroth, 2004]	HJ. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann Eur. J. Inorg. Chem. (2004), 24 4755.
[Deiseroth, 2005]	HJ. Deiseroth, H. Mikus Z. Anorg. Allg. Chem. (2005), 631 1233.
[Doert, 2000]	T. Doert, E. Rönsch, F. Schnieders, P. Böttcher, J. Sieler Z. Anorg. Allg. Chem (2000), 626 89.
[Dubbe, 2003]	A. Dubbe Sens. Actuators B (2003), 88 138.
[Dünner, 1995]	J. Dünner, A. Mewis Z. Anorg. Allg. Chem. (1995), 621 191.
[Eckert, 2002]	H. Eckert, E. Ratai, T. Torbrugge, M. Witschas NATO Science Ser. II: Mathemathics, Physics and Chemistry (2002), 76 15.
[Emsley, 1999]	J. Emsley in <i>The Elements</i> , Oxford University Press, Oxford, (1999).
[Endo, 1982]	S. Endo, Y. Akahama, S. Terada, S. Narita J. Appl. Phys. (1982), 21 L 482.
[Eschen, 2002]	M. Eschen, J. Wallinda, W. Jeitschko Z. Anorg. Allg. Chem. (2002), 628 2764.
[Evans, 1994]	C. J. Evans <i>Tin Handbook</i> , 3rd ed., Hüthig, Heidelberg 1994 .
[Fleig, 2003]	J. Fleig Solid State Ionics (2003), 161 279.
[Fokina, 1982]	Z. A. Fokina, N. I. Timoschenko, V. F. Lapko, S. V. Volkov <i>Ukr. Khim. Zhur.</i> (1982), 48 1014.
[Freudenthaler, 1997]	E. Freudenthaler, A. Pfitzner Z. Kristallogr. (1997), 212 103.
[Fu, 2006]	L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Q. Wu Solid State Sci
	(2006), 8 113.
[Funke, 1976]	K. Funke Prog. Solid State Chem. (1976), 11 345.
[Geller, 1967]	S. Geller Science (1967), 157 310.
[Gmelin, 1973]	Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band B3 (1973), VCH Weinheim, 8. Auflage 1973, S. 223ff.
[Goryunova, 1970]	N. A. Goryunova, V. M. Orlov, V. I. Sokolova, G. P. Shepenkov, E. V. Tsvetkova <i>Phys. Status Solidi</i> A (1970), 3 75.
[Harris, 1968]	I. R. Harris, M. Norman, A. W. Bryant <i>J. Less-Common Met.</i> (1968), 16 427.
[Häser, 1995]	S. Böcker, M. Häser Z. Anorg. Allg. Chem. (1995), 621 258.
[Hittorf, 1865]	W. Hittorf Ann. Phys. Chem. (1865), 126 193.
[Hönle, 1980]	W. Hönle, H. G. von Schnering Z. Kristallogr. (1980), 153 339.
[Hönle, 1981]	W. Hönle, H. G. von Schnering Z. Kristallogr. (1981), 155 307.
[Huggins, 1999]	R. A. Huggins, in J. O. Besenhard (Hrsg.): <i>Handbook of Battery Materials</i> , Wiley-VCH, Weinheim (1999).
[Hull 2001]	S. Hull, D. A. Keen, N. J. G. Gardner, W. Hayes, <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> (2001), 13 2295.
[Idota, 1997]	Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka Science (1997), 276 1395.
[Ising, 1925]	E. Ising Z. Phys. (1925), 31 253.
[Jan, 1963]	JP. Jan, W. B. Pearson, A. Kjekshus, S. B. Woods Can. J. Phys. (1963), 41
	2252.
[Jeitschko, 1977]	W. Jeitschko, D. Braun Acta Crystallogr. (1977), 33B 3401.
[Jeitschko, 1979]	W. Jeitschko, M. H. Möller Acta Crystallogr. (1979), B35 573.
[Kanatzidis, 2006]	M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko Angew. Chem. (2005), 117 7156.
[Karbanov, 1972]	S. Karbanov, Z. Bontschewa-Mladenowa, N. Aramov Monatsh. Chem. (1972). 103 1496.
[Krebs, 1955]	H. Krebs, H. Weitz, K. H. Worms Z. Anorg. Allg. Chem. (1955), 280 119.
[Krebs, 1958]	H. Krebs, T. Ludwig, Z. Anorg. Allg. Chem. (1958), 294 257.

O. B. Karlson, A. Kjekshus, E. Røst, Acta Chem. Scand. (1990), 44 197.

[Karlson, 1990]

```
[Karlson, 1992a]
                     O. B. Karlson, A. Kjekshus, E. Røst, Acta Chem. Scand. (1992), 46 147.
[Karlson, 1992b]
                     O. B. Karlson, A. Kiekshus, C. Rømming, E. Røst, Acta Chem. Scand. 1992.
[Katada, 1975]
                     M. Katada J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A (1975), 39 45.
[Kettai, 1986]
                     M. El Kettai, J. P. Malugani, R. Mercier, M. Tachez Solid State Ionics 1986, 20
[Knacke, 1991]
                     O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann in Thermochemical Properties of
                     Inorganic Substances, Springer Berlin, Heidelberg, New York (1991).
[v. Kreutzbruck, 2005] M. von Kreutzbruck, B. Mogwitz, F. Gruhl, L. Kienle, C. Korte, J. Janek
                     Appl. Phys. Lett. (2005), 86 Art. Nr. 072102.
[Kuhs, 1983]
                     W. F. Kuhs Acta Crystallogr. (1983), A39 148.
[Kuhs, 1992]
                     W. Kuhs Acta Crystallogr, (1992), A48 80.
[Kußmann, 1999]
                     D. Kußmann, R. Pöttgen, U. C. Rodewald, C. Rosenhahn, B. Mosel, G.
                     Kotzyba, B. Kühnen Z. Naturforsch. (1999), 54b 1155.
[Kozicki, 2003]
                     M. N. Kozicki, M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, C. Gopalan
                     Superlattices Microstruct, (2003), 34 459.
[Kuz'ma, 1996]
                     Yu. Kuz'ma, S. Chykhrij, in K. A. Gschneider Jr., L. Eyring (Editoren),
                     Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23, Elsevier,
                     London (1996), Chap. 156.
[Lance 1976]
                     E. T. Lance, J. M. Haschke, D. R. Peacor Inorg. Chem. (1976), 15 780.
[Leonard, 2005]
                     B. M. Leonard, N. S. P. Bhuvanesh, R. E. Schaak J. Am. Chem. Soc. (2005),
                     127 7326.
[Mansmann, 1965]
                     M. Mansmann Z. Kristallogr. (1965), 122 399.
                     Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, S. Tanuma Physica B+C (1981), 105
[Maruyama, 1981]
[Meisner, 1981]
                     G. P. Meisner Physica B+C (1981). 108 763.
[Mellors, 1975]
                     G. W. Mellors, D. V. Luzos, J. Electrochem. Soc. (1975), 118 846.
[Mogensen, 2000]
                     M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen Adv. Sci. Technol.
                     (2000), 29 1261.
[Möller, 1982]
                     M. H. Möller, W. Jeitschko Z. Anorg. Allg. Chem. (1982), 491 225.
[Möller, 1981]
                     M. H. Möller, W. Jeitschko Inorg. Chem. (1981), 20 828.
[Morita, 1986]
                     A. Morita, Appl. Phys. A (1986), 39 227 und dort zitierte Literatur.
[Müllmann, 2001]
                     R. Müllmann, U. Ernet, B. D. Mosel, H. Eckert, R.K. Kremer, R.-D. Hoffmann,
                     R. Pöttgen, J. Mater. Chem. (2001), 11 1133.
[Nazar, 2003]
                     L. F. Nazar, D. Souza, V. Pralong, Valerie Patent (2003), WO
                     2003058732.
                     A. Neumann, A. Kjekshus, C. Rømming, E. Røst, J. Solid State Chem. (1995),
[Neumann, 1995]
[Neumann, 1996]
                     A. Neumann, A. Kjekshus, E. Røst J. Solid State Chem. (1996), 123 203.
[Niepmann, 2000]
                     D. Niepmann, R. Pöttgen, B. Künnen, G. Kotzyba, B. D. Mosel Chem. Mater.
                     (2000), 12 533.
[Olofsson, 1965]
                     O. Olofsson Acta Chem. Scand. (1965). 19 229.
[Pachali, 1975]
                     K. E. Pachali, W. Ott, H. Thurn Acta Crystallogr. (1975), A31 Suppl. 69.
[Pauling 1945]
                     L. Pauling The Nature of the Chemical Bond; Cornell University
                     Press, Ithaca, NY, (1945).
```

L. Pauling J. Am. Chem. Soc. (1947), 69 542.

[Pauling 1947]

[Zucker, 1982b]

[D4h-l 1001]	E. Demonthalan, H. Cabulla, H. H. Dannala, Callid Control (1991), 5, 402
[Perenthaler, 1981]	E. Perenthaler, H. Schulz, H. U. Beyerle <i>Solid State Ionics</i> (1981), 5 493.
[Peters, 1996]	J. Peters, O. Conrad, B. Bremer, B. Krebs Z. Anorg. Allg. Chem. (1996), 622
FD + ' 1 20003	1823.
[Petricek, 2000]	V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus JANA2000, The Crystallographic
FP 7. 40003	Computing System Institute of Physics: Praha, Czech Republic, 2000.
[Pfitzner 1999]	A. Pfitzner, T. Nilges, HJ. Deiseroth Z. Anorg. Allg. Chem. (1999), 625 201.
[Pfitzner, 2000]	A. Pfitzner Chem. Eur. J. (2000), 6 1891.
[Pilchowski, 1990]	I. Pilchowski, A. Mewis Z. Anorg. Allg. Chem. (1990), 581 173.
[Pinnow, 2005a]	CU. Pinnow, T. Happ <i>Patent</i> DE 102004014965 (2005).
[Pinnow, 2005b]	CU. Pinnow, T. Mikolajick, T. Happ, R. Symanczyk (Infineon Technologies
FP:::: 2005]	AG, Germany) Patent DE 10323414.
[Pöttgen, 2005]	R. Pöttgen, W. Hönle, H. G. von Schnering in R. B. King (Editor):
	Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2 nd Ed., Whiley, Chinchester, (2005),
[DS##aam 2006]	Vol. VII, S. 4255ff. R. Pöttgen, Z. Naturforsch. (2006), 61b 677.
[Pöttgen, 2006]	
[Pralong, 2002]	V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung, L. F. Nazar Electrochem. Commun.
[Draddes 2004]	(2002), 4 516. P. Druddië Angery, Chem. (2004), 116 4512; Angery, Chem. Int. Ed. (2004), 43
[Pyykkö 2004]	P. Pyykkö Angew. Chem. (2004), 116 4512; Angew. Chem. Int. Ed. (2004), 43 4412.
[Pyykkö 2005]	P. Pyykkö <i>Inorg. Chim. Acta</i> (2005), 358 4113.
[Qi, 2004]	L. Qi, X. Hu, H. Chen, Y. Mao <i>Patent</i> CN 1481040 (2004).
[Rabenau, 1970]	A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein <i>J. Less-Common Met.</i> (1970), 21 395.
[Rabenau, 1971]	A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein <i>Monatsh. Chem.</i> (1971), 102 1425.
[Reuter 1961]	B. Reuter, K. Hardel <i>Naturwissenschaften</i> (1961), 48 161.
[Reuter 1965]	B. Reuter, K. Hardel Z. Anorg. Allg. Chem. (1965), 340 168.
[Roeder, 1988]	J. F. Roeder, M. R. Notis, J. I. Goldstein <i>Defects Diffus. Forum</i> (1988), 59 271.
[Ruck, 2005]	M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, <i>Angew. Chem.</i>
[,]	(2005), 117 7788; Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44 7616.
[Sales, 2003]	B. C. Sales Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (2003), 33
[,]	1.
[Schäfer, 1962]	H. Schäfer Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie Weinheim, (1962),
[======================================	S. 676 ff.
[Schleid, 2007]	T. Schleid, I. Hartenbach, T. Nilges, unveröffentlichte Ergebnisse (2007).
[Schlenger, 1971]	H. Schlenger, H. Jacobs, R. Juza Z. Anorg. Allg. Chem. (1971), 385 177.
[Schlenger, 1972]	H. Schlenger, H. Jacobs Acta Crystallogr. (1972), B28 327.
[v. Schnering, 1988]	H. G. von Schnering, Chem. Rev. (1988), 88 243.
[Scholz, 1987]	U. D. Scholz, W. Jeitschko J. Solid State Chem. (1987), 67 271.
[Schubert, 1950]	K. Schubert, U. Rösler Z. Metallkd. (1950), 41 298.
[Sebastian, 2003]	L. Sebastian J. Mater. Chem. (2003), 13 433.
[Sebastian, 2006]	C. P. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, RD. Hoffmann, R. Pöttgen Solid State
[Sci. (2006), 8 560.
[Shatruk, 1999]	M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A.V. Shevelkov, I.A. Presniakov, B.A. Popovkin
	Inorg. Chem. (1999), 38 3455.
[Shatruk, 2000]	M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin, <i>Angew. Chem.</i>
2 7 7 7 7 3	(2000), 112 , 2561; Angew. Chem. Int. Ed. (2000), 39 , 2508.
[Shelton, 1981]	K. L. Shelton, P. A. Merewether, B. J. Skinner <i>Can. Mineralog.</i> (1981), 19 599.

```
[Shirotani, 1981]
                     I. Shirotani, R. Maniwa, H. Sato, A. Fukizawa, N. Sato, Y. Maruyama, T.
                     Kajiwara, H. Inokuchi, S. Akimoto Nippon Kagaku Kaishi (1981), 10 1604.
[Skinner, 2003]
                     J. Skinner, A. Kilner Mater. Today (2003), 3 30.
                     S. A. Solin, T. Thio, D. R. Hines, J. J. Heremans Science (2000), 289 1530.
[Solin, 2000]
[Steinbrenner, 1997]
                     U. Steinbrenner, A. Simon Z. Kristallogr. (1997), 212 428.
[Stoe, 2004]
                     Stoe and Cie GmbH XRed Ver. 1.10 and XShape Ver. 2.05. Programmes for
                      numerical absorption correction, Darmstadt (Deutschland), (2004).
[Takahashi, 1972]
                     T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto J. Electrochem. Soc. (1972), 119 477.
[Takahashi, 1979]
                     T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Yamada, S. Hayashi J. Electrochem. Soc.
                     (1979), 126 1654.
[Thurn, 1969]
                     H. Thurn, H. Krebs Acta Crystallogr. (1969), B25 125.
[Tirado, 2003]
                     J. L. Tirado Mater. Sci. & Eng. Rep. (2003), R40 103.
[Vaughey, 1999]
                     J. T. Vaughey, K. D. Kepler, R. Benedek, M. M. Thackeray Electrochem.
                     Commun. (1999), 1 517.
[Wannier, 1950]
                     G. H. Wannier Phys. Rev. (1950), 79 357.
[Weppner, 2003]]
                     W. Weppner Ionics (2003), 9 444.
[West, 1995]
                     A. West Solid State Chemistry and ist applications, 6th edition (1995), Whiley,
                     Chinchester, S. 474.
                     A. R. West Chem. Record (2006), 6 206.
[West, 2006]
[Wichelhaus, 1973]
                     W. Wichelhaus, Dissertation, Universität Münster (1973).
[Winter, 1999]
                     M. Winter, J. O. Besenhard Electrochim. Acta (1999), 45 31.
[Wondratschek, 2004] H. Wondratschek, U. Müller International Tables for Crystallography, A1,
                     Symmetry relations between space groups, Kluwer Academic Publishers,
                     Dordrecht, (2004).
                     Z. Wu, H. Eckert, B. D. Mosel, M. H. Möller, R. Pöttgen Z. Naturforsch.
[Wu, 2003]
                     (2003), 58b 501.
[Xu, 1997]
                     R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J. E. Enderby, P. B.
                     Littlewood Nature (1997), 390 57.
[Yamamoto, 2003]
                     O. Yamamoto Electrochemistry (2003), 71 588.
                     Y. F. Y. Yao, J. T. Kummer J. Inorg. Nucl. Chem. (1967), 29 2453.
[Yao, 1967]
[Yaroslavtsev, 2006] A. B. Yaroslavtsev Solid State Ionics (2005), 176 2935.
                     C. L. Yuen, J. Waser J. Phys. Chem. (1956), 60 539.
[Yuen, 1956]
[Zucker, 1982a]
                     U. H. Zucker, H. Schulz Acta Crystallogr. (1982), A38 563.
```

U. H. Zucker, H. Schulz Acta Crystallogr. (1982), A38 568.

9 Anhang mit kristallographischen Daten

9.1 Daten von Ag₁₉Te₆Br₇

Tabelle 9 1 1: Kristallographische Daten von AgroTe/Bra bei 298 F

Tabelle 9.1.1: Krist	allographische D	aten von Ag ₁₉ Te ₆ Br ₇ bei 298	K.		
Summenformel		Ag ₁₉ Te ₆	Br ₇		
Molmasse / g mol	ı	3374,	5		
Kristallform und -	farha	isometrisch,	schwarz		
		0,04x0,02	5v0.02		
Kristallgröße / mm	3	0,0440,02.	7.0,02		
Kristallsystem		trigonal	monoklin		
Raumgruppe (Nr.)		$R\overline{3}m$ (166)	C2/m (12)		
Z		3	2		
Gitterparameter	a / Å	7,8548(9)	13,604(2)		
	b / Å	.,	7,857(2)		
	c/Å	44,184(7)	15,395(2)		
	β/°	, . (.)	107,13(1)		
	$V/Å^3$	2360,8(5)	1572.5(5)		
Temperatur	T/K	293	293		
$\rho_{\rm calc.}$ /g cm ⁻³		7,12	7,12		
Absorptionskoeffiz	rient µ/mm ⁻¹	25,9	25,9		
Anzahl Reflexe		4146	4171		
Unabhängige Refle	exe.	668	1517		
		least-squares bzgl, F2; Gram-Charlier Erweiterung,			
Verfeinerungsmeth	iode	nicht-harmonisch, Programm JANA 2000			
		[Petricek, 2000]			
$R_{\rm int}$		0,0748	0,0496		
Parameter		115	250		
R-Werte $[I > 3\sigma_I]$	R1	0,0728	0,0430		
	wR2	0,0980	0,0492		
R-Werte [alle]	R1	0,1182	0,1254		
	wR2	0,1018	0,0607		
Extinktion		0,05(1)	-		
Restelektronendich	ite / e Å ⁻³	2,52/-1,45	1,34/-1,31		

76

Tabelle 9.1.2: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $Ag_{19}Te_6Br_7$ bei 298 K. Raumgruppe C2/m.

Atom	Lage of	х	y	z	U_{iso}	
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.1.3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₁₉Te₆Br₇ bei 298 K. Raumgruppe C2/m.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden: nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.1.4: Nichtharmonische Auslenkungsparameter von Ag₁₉Te₆Br₇ bei 298 K. Raumgruppe C2/m.

Atom	C_{III}	C_{112}	C_{II3}	C_{I22}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Daten können auf Wunsch										
beim Autor										
angefordert werden:										
nilges@uni- muenster.de										

Tabelle 9.1.5: Ausgesuchte Bindungsabstände von $Ag_{19}Te_6Br_7$ bei 298 K. Raumgruppe C2/m. Standardabweichungen $\leq 0,002$ Å, falls nichts anderes angegeben.

	d /Å	d /Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni-muenster.de		

Tabelle 9.1.6: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von $Ag_{19}Te_6Br_7$ bei 298 K. Raumgruppe $R\overline{3}m$.

Atom Lage sof x y z U_{iso}

Daten können auf Wunsch

beim Autor

angefordert werden:

nilges@uni-muenster.de

Tabelle 9.1.7: Anisotrope Auslenkungsparameter / $Å^2$ von Ag₁₉Te₆Br₇ bei 298 K. Raumgruppe $R\overline{3}m$

Atom U_{11} U_{22} U_{33} U_{12} U_{13} U_{23}

Daten können auf

Wunsch

beim Autor

angefordert werden:

nilges@unimuenster.de

Tabelle 9.1.8: Nichtharmonische Auslenkungsparameter von Ag₁9Te₆Br₇ bei 298 K. Raumgruppe R3m.

Atom C₁₁₁ C₁₁₂ C₁₁₃ C₁₂₂ C₁₂₃ C₁₂₃ C₁₂₃ C₂₂₃ C₂₂₃ C₂₃₃ C₂₃₅

Daten können auf

Wunsch

beim Autor

angefordert werden:

nilges@unimuenster.de

Tabelle 9.1.9: Ausgesuchte Bindungsabstände / Å von $Ag_{19}Te_6Br_7$ bei 298 K. Raumgruppe $R\overline{3}m$. Standardabweichungen $\leq 0,002$ Å,

falls nicht anderes angegeben.

d/Å d/Å

Daten können auf Wunsch

beim Autor

angefordert werden:

nilges@uni-muenster.de

78

77

9.2 Daten von $Ag_{10}Te_{4-x}S_xBr_{3-y}X_y(X = Cl, I)$

Tabelle 9.2.1: Kristallographische Daten von $Ag_{10}Te_{4-x}S_xBr_{3-y}X_y$ (X = Cl, I)

Einwaage-Zusammensetzung	$Ag_{10}Te_{4}Br_{2,4}Cl_{0,6}$	$Ag_{10}Te_4Br_{2,8}I_{0,2}$	$Ag_{10}Te_{3,8}S_{0,2}Br_3$
röntg. Zusammensetzung	$Ag_{10}Te_4Br_{2,4(2)}Cl_{0,6(2)}$	$Ag_{10}Te_4Br_{2,6(2)}I_{0,4(2)}$	_*
Strukturtyp	γ -Ag ₁₀ Te ₄ Br ₃	β -Ag ₁₀ Te ₄ Br ₃	α -Ag ₁₀ Te ₄ Br ₃
Molmasse / g mol ⁻¹	1802,3	1844,9	_*
Kristallgröße / mm ³	$0,03 \cdot 0,02 \cdot 0,02$	0,06 · 0,05 · 0,05	$0,06 \cdot 0,06 \cdot 0,03$
Kristallfarbe		schwarz	
Kristallsystem	orthorhombisch	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)	P63/mmc (Nr. 194)	P6/mmm (Nr. 191)
Gitterparameter			
a / Å	15,347(3)	13,759(2)	7,936(1)
b / Å	15,659(2)		
c/Å	13,691(2)	15,356(2)	7,684(1)
V_{EZ} / Å ³	3290,2(9)	2517,6(6)	419,10(9)
Z	8	6	1
ρ_{calc} / g cm ⁻³	7,28	7,30	_*
Diffraktometer		STOE IPDS II	
Wellenlänge	Mo-K _α -Strahlı	ung (0,71073 Å), Graphitn	nonochromator
Absorptionskorrektur		numerisch [Stoe 2004]	
Temperatur / K		293	
Anzahl Reflexe	9093	16157	3630
unabh. Reflexe	1687	1480	247
R _{int} (alle)	0,1387	0,1894	0,0586
Verfeinerung		; Gram-Charlier Erweiteru	
	Progra	ımm JANA 2000 [Petricek	2000]
$R(I > 3\sigma_I)$	0,0546	0,0223	0,0459
$wR (I > 3\sigma_I)$	0,0621	0,0240	0,0718
R (alle)	0,1868	0,1181	0,0770
wR (alle)	0,0782	0,0369	0,0779
Parameter	120	191	43
Goof (alle)	1,54	1,81	2,19
Restelektronendichte / e Å ⁻³	3,58/-3,50	1,92/-2,17	1,97/-1,57

^{*} S-Gehalt wurde nicht verfeinert, Wert nicht bestimmt.

Tabelle 9.2.2: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Agulle, Br. a.Cla, hei 293 K

von Ag ₁₀ 1e ₄ Br _{2,4} Cl _{0,6} bei 293 K.									
Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{iso}			
Tel	8g	1	0,1751(1)	0,1257(3)	1/4	0,0181(9)			
Te2	8g	1	0,0914(2)	0,6183(3)	1/4	0,033(1)			
Te3	8 <i>f</i>	1	0	-0.1204(3)	0,0883(2)	0,032(1)			
Te4	8 <i>f</i>	1	0	0,3754(3)	0,0535(2)	0,033(1)			
Brl	8e	0,79(2)	0,2498(4)	1/2	0	0,037(3)			
C11	8 <i>e</i>	0,21	0,2498	1/2	0	0,037			
Br2	8 <i>d</i>	0,86(2)	1/4	3/4	1/2	0,061(4)			
C12	8 <i>d</i>	0,14	1/4	3/4	1/2	0,061			
Br3	8g	0,74(1)	0,2422(3)	0,8712(6)	1/4	0,035(2)			
C13	8g	0,26	0,2422	0,8712	1/4	0,035			
Agl	4 <i>c</i>	1	0	0,1483(5)	1/4	0,078(3)			
Ag2	4c	1	0	0,395(1)	1/4	0,091(5)			
Ag3	16h	1	0,1243(5)	0,4789(6)	0,1347(5)	0,114(2)			
Ag4	16h	1	0,1156(3)	0,2618(4)	0,1358(4)	0,095(2)			
Ag5	8g	1	0,0956(4)	-0.0300(4)	1/4	0,125(4)			
Ag6	16h	1	0,1016(3)	0,0818(4)	0,0692(3)	0,139(2)			
Ag7	16h	1	0,1166(4)	0,7250(8)	0,3908(9)	0,302(6)			
Ag3m	mode pos.		0,1344	0,4727	0,1329				
Ag4m	mode pos.		0,1112	0,2627	0,1392				
Ag5m	mode pos.		0,089	-0.0333	1/4				
Ag7m	mode pos.		0,1165	0,7489	0,38				

Tabelle 9.2.3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Ų von Ag₁₀Te₄Br_{2,4}Cl_{0,6} bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Tel	0,013(1)	0,025(2)	0,016(2)	0,001(2)	0	0
Te2	0,019(1)	0,023(2)	0,057(2)	0,003(2)	0	0
Te3	0,037(2)	0,041(2)	0,019(2)	0	0	0,001(2)
Te4	0,028(2)	0,039(2)	0,033(2)	0	0	0,007(3)
Brl	0,034(5)	0,058(6)	0,020(5)	0	0	0,004(5)
C11	0,034	0,058	0,020	0	0	0,004
Br2	0,033(5)	0,091(8)	0,060(8)	-0.003(4)	0,018(3)	-0.016(6)
C12	0,033	0,091	0,060	-0,003	0,018	-0,016
Br3	0,026(3)	0,026(3)	0,052(4)	0,000(3)	0	0
C13	0,026	0,026	0,052	0,000	0	0
Agl	0,010(3)	0,086(7)	0,138(7)	0	0	0
Ag2	0,035(3)	0,20(1)	0,043(4)	0	0	0
Ag3	0,116(4)	0,137(5)	0,089(3)	-0.090(4)	0,051(3)	-0.048(4)
Ag4	0,108(3)	0,100(4)	0,076(3)	0,069(3)	0,045(3)	0,057(3)
Ag5	0,052(3)	0,040(3)	0,28(1)	-0.002(3)	0	0
Ag6	0,125(3)	0,220(6)	0,073(3)	0,110(4)	-0.063(3)	-0.089(4)
Ag7	0,092(4)	0,55(2)	0,266(9)	0,069(6)	-0,057(5)	-0,31(1)

$$\label{eq:continuous} \begin{split} \textbf{Tabelle 9.2.4:} & \text{ Ausgesuchte Bindungsabstände (d} \leq 3,2 \\ \text{Å) von Ag_{10}Te_4Br_{2,4}Cl_{0,6} bei 293 K.} \\ & \text{Standardabweichungen} \leq 0,007 \text{ Å.} \end{split}$$

	d /Å		d/Å
Tel-Ag6	2,806	Te4-Ag2	2,707
Tel-Agl	2,710	Te4-Ag3m	2,785
Tel-Ag4m	2,804	Te4-Ag4m	2,721
Te1-Ag5m	2,819	Br1-Ag6	2,782
Te2-Te2	2,805	Br1-Ag3m	2,575
Te2-Ag3m	2,864	Br2-Ag4m	2,865
Te2-Ag7m	2,738	Br2-Ag7m	2,626
Te3-Ag6	2,729	Br3-Ag3m	2,947
Te3-Ag5m	2,937	Br3-Ag5m	2,786
Te3-Ag7m	2,752	C	Ź

Tabelle 9.2.5: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Ag₁₀Te₄Br_{2,6}I_{0,4} bei 293 K.

Atom	Lage	sof	x	у	z	U_{iso}
Tel	4 <i>f</i>	1	2/3	1/3	0,4214(2)	0,031(1)
Te2	4f	1	2/3	1/3	0,6589(2)	0,036(1)
Te3	12 <i>j</i>	1	0,3447(3)	0,0096(2)	3/4	0,044(1)
Te4a	4e	0,45(3)	0	0	0,653(1)	0,053(6)
Te4b	4 <i>e</i>	0,54	0	0	0,5912(9)	0,022(3)
Brl	6g	0,92(4)	1/2	0	1/2	0,044(3)
I1	6g	0,08	1/2	0	1/2	0,044
Br2	12k	0,86(2)	0,3336(4)	0,1668(2)	0,4972(2)	0,045(2)
I2	12k	0,14	0,3336(4)	0,1668(2)	0,4972(2)	0,0452
Agl	2d	0,76(2)	2/3	1/3	1/4	0,044(3)
Aglb	12 <i>i</i>	0,19(1)	0,110(2)	0	1/2	0,12(1)
Ag2	12k	0,44(3)	-0.095(1)	-0,190(2)	0,713(3)	0,34(2)
Ag2b	12k	0,41(2)	0,124(1)	-0,124(1)	0,719(1)	0,153(8)
Ag3	24 <i>l</i>	0,49(2)	0,316(2)	-0,157(1)	0,6436(8)	0,14(1)
Ag4	24 <i>l</i>	0,44(2)	0,485(2)	0,132(1)	0,6217(9)	0,128(6)
Ag5	12k	0,23(2)	0,244(2)	-0,244(2)	0,702(3)	0,31(3)
Ag6	12k	0,37(3)	0,448(1)	-0,104(2)	0,661(2)	0,09(1)
Ag7	12k	0,37(3)	0,445(3)	0,223(1)	0,654(2)	0,23(3)
Ag8	24 <i>l</i>	0,34(1)	0,005(2)	0,191(2)	0,627(2)	0,14(1)
Ag9	24 <i>l</i>	0,164(8)	-0.017(4)	0,296(4)	0,587(1)	0,20(3)
Aglbm	mode pos.		0,1051	0	1/2	
Ag2m	mode pos.		-0,1101	-0,2202	0,6946	
Ag2bm	mode pos.		0,1138	-0,1138	0,7155	
Ag3m	mode pos.		0,3171	-0,161	0,6396	
Ag4m	mode pos.		0,4778	0,129	0,6149	
Ag6m	mode pos.		0,4434	-0,1132	0,6677	
Ag7m	mode pos.		0,4454	0,2227	0,6472	
Ag8m	mode pos.		-0,0077	0,1986	0,6204	
Ag9m	mode pos.		0	0,3144	0,5916	

Tabelle 9.2.6: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₁₀Te₄Br_{2.6}I_{0.4} bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Tel	0,037(1)	0,037(1)	0,020(2)	0,0183(7)	0	0
Te2	0,045(1)	0,045(1)	0,017(2)	0,0226(7)	0	0
Te3	0,049(2)	0,038(2)	0,0545(8)	0,029(1)	0	0
Te4a	0,061(6)	0,061(6)	0,04(1)	0,031(3)	0	0
Te4b	0,021(3)	0,021(3)	0,023(8)	0,010(1)	0	0
Brl	0,056(4)	0,034(4)	0,036(3)	0,017(2)	0,003(2)	0,007(3)
I1	0,056	0,034	0,036	0,0171	0,0033	0,007
Br2	0,044(2)	0,045(2)	0,047(2)	0,022(1)	0,004(3)	0,002(2)
I2	0,044	0,0445	0,047	0,0221	0,004	0,0020
Agl	0,065(5)	0,065(5)	0,003(3)	0,033(2)	0	0
Aglb	0,08(1)	0,17(2)	0,14(2)	0,09(1)	-0.019(6)	-0.04(1)
Ag2	0,16(1)	0,31(3)	0,60(5)	0,16(1)	0,14(2)	0,27(3)
Ag2b	0,068(6)	0,068(6)	0,24(2)	-0.029(6)	0,049(7)	-0.049(7)
Ag3	0,30(2)	0,12(1)	0,070(5)	0,16(1)	-0.059(8)	-0.049(5)
Ag4	0,17(1)	0,058(6)	0,068(6)	-0.013(5)	0,063(7)	-0.012(4)
Ag5	0,29(3)	0,29(3)	0,37(5)	0,15(3)	0,15(2)	-0.15(2)
Ag6	0,11(2)	0,025(8)	0,12(1)	0,013(4)	-0.013(4)	-0.026(9)
Ag7	0,04(1)	0,37(6)	0,18(2)	0,019(5)	-0.03(1)	-0.016(6)
Ag8	0,17(1)	0,11(1)	0,11(1)	0,06(1)	-0.02(1)	-0.07(1)
Ag9	0,25(4)	0,40(5)	0,037(9)	0,23(4)	0,00(1)	0,01(2)

Tabelle 9.2.7: Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) von $Ag_{10}Te_4Br_{2,6}I_{0,4}$ bei 293 K. Standardabweichungen \leq 0,03 Å.

	d/Å		d/Å
Tel-Agl	2,633	Te4a-Ag2m	2,702
Te1-Ag5	2,85	Te4a-Ag2bm	2,879
Te1-Ag3m	2,6609	Te4a-Ag8m	2,830
Tel-Ag6m	2,959	Te4b-Te4b	2,80
Te2-Te2	2,798	Te4b-Ag1bm	2,013
Te2-Ag4m	2,7942	Te4b-Ag2m	3,067
Te2-Ag7m	2,6427	Te4b-Ag8m	2,823
Te3-Ag5	3,13	Br1-Ag4m	2,6266
Te3-Ag2m	2,818	Br1-Ag6m	2,9071
Te3-Ag2bm	2,804	Br1-Ag9m	2,9487
Te3-Ag3m	2,763	Br2-Ag1bm	2,817
Te3-Ag4m	2,711	Br2-Ag3m	2,920
Te3-Ag6m	2,931	Br2-Ag4m	2,917
Te3-Ag7m	2,991	Br2-Ag7m	2,661
Te3-Ag8m	2,746	Br2-Ag8m	2,831
Te3-Ag9m	2,4696	Br2-Ag8m	2,758
Te4a-Te4a	2,99	Br2-Ag9m	2,651
Te4a-Te4b	0,94	Br2-Ag9m	2,505
Te4a-Ag1bm	2,75		

 $\textbf{Tabelle 9.2.8:} \ \ Besetzungsfaktoren \ (\textit{sof}), \ Atomkoordinaten \ und \ isotrope \ Auslenkungsparameter \ von \ Ag_{10}Te_{4-q}S_qBr_3 \ bei \ 293 \ K.$

				1 01		4 -
Atom	Lage	sof	x	у	z	U_{iso}
Tel 2a	2e	0,5	0	0	0,1801(5)	0,033(4)
Tel 2b	2e	0,5	0	0	0,309(1)	0,089(2)
Te3	2d	1	2/3	1/3	1/2	0,083(3)
Brl	3f	1	1/2	0	0	0,051(1)
Aglb	12p	0,081(4)	0,124(7)	0,2114	0	0,11(3)
Ag3_7a	24r	0,165(4)	0,392(2)	0,2034	0,254(1)	0,136(5)
Ag3_7b	12n	0,330(7)	0	0,304(2)	0,400(2)	0,196(8)
Ag9	4h	0,28(3)	2/3	1/3	0,192(1)	0,124(7)
Ag3_7ma	mode pos.		0,391	0,1955	0,2375	
Ag3 7mb	mode pos.		0	0,3279	0,4015	

Tabelle 9.2.9: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₁₀Te_{4-q}S_qBr₃ bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Tel 2a	0,039(8)	0,041448	0,0190(19)	0,020724	0	0
Te3	0,075(6)	0,060025	0,110(3)	0,030013	0	0
Brl	0,058(1)	0,046(1)	0,059(2)	0,033655	0	0
Aglb	0,02(5)	0,06(1)	0,16(2)	-0.05(3)	-0.13(3)	0,02(2)
Ag3 7a	0,083(4)	0,199(9)	0,082(4)	0,037(3)	-0.032(3)	-0.008(1)
Ag3_7b	0,172(8)	0,147(5)	0,281(19)	0,089(3)	0	-0.055(6)
Ag9	0,13(2)	0,232(5)	0,039(5)	0,115815	0	0

Tabelle 9.2.10: Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) von $Ag_{10}Te_{4-q}S_qBr_3$ bei 293 K. Standardabweichungen \leq 0,04 Å.

	d/Å		d/Å
Tel_2a-Tel_2a	2,768	Tel_2b-Ag37m2	2,699
Tel_2a-Tel_2b Tel_2a-Ag1b	0,987 2,012	Te3-Ag9 Te3-Ag37m1	2,370 2,7673
Tel_2a-Ag37m1	2,7232	Te3-Ag37m2	2,7725
Tel_2a-Ag37m2	3,109	Brl-Aglb	2,70
Tel_2b-Tel_2b Tel_2b-Ag1b	2,943 2.784	Br1-Ag1b Br1-Ag9	2,91 2,723
Tel 2b-Ag37ml	2,742	Brl-Ag37m1	2,723
Tel_2b-Ag37m2	2,699	-	

9.3 Daten von $Ag_{23}Te_{12}X$ mit X = Cl, Br, I

Tabelle 9.3.1: Kristallographische Daten von Ag₂₃Te₁₂X (X = Cl, Br, I) bei 293 K.

Verbindung	$Ag_{23}Te_{12}Cl$	$Ag_{23}Te_{12}Br$	$Ag_{23}Te_{12}I$
Strukturtyp	Ag ₂₃ Te ₁₂ Br-Typ	Ag ₂₃ Te ₁₂ Br-Typ	Ag ₂₃ Te ₁₂ I-Typ
Molmasse / g mol ⁻¹	4047,7	4092,1	4139,1
Kristallgröße / mm ³	0,04 x 0,03 x 0,02	0,08 x 0,06 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallfarbe	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnnm	Pnnm	Iba2
Gitterparameter			
a /Å	21,208(2)	21,151(2)	16,216(3)
b/Å	21,229(2)	21,151(2)	26,564(5)
c/Å	7,7136(6)	7,7591(6)	7,586(2)
$V_{EZ}/\text{Å}^3$	3472,7(5)	3471,1(5)	3267(1)
Z	4	4	4
ρ_{calc} / g cm ⁻³	7,74	7,83	8,41
Diffraktometer		STOE IPDS II	
Wellenlänge	Mo-K _α -Strah	llung (0,71073 Å), Graphitmo	onochromator
Absorptionskorrektur		numerisch [Stoe 2004]	
Temperatur / K		293	
Anzahl Reflexe	29239	11822	5334
unabh. Reflexe	3402	3884	2975
R _{int} (alle)	0,1376	0,0509	0,0827
Verfeinerung	least-squar	es bzgl, F ² ; JANA 2000 [Peti	ricek 2000]
$R(I > 3\sigma_I)$	0,0156	0,0327	0,0538
$wR(I > 3\sigma_I)$	0,0184	0,0372	0,0620
R (alle)	0,0925	0,1088	0,1817
wR (alle)	0,0347	0,0477	0,0792
Parameter	700	499	313
Goof (alle)	0,63	0,92	0,76
Flack-Parameter	´-	-	0,1(2)
Zwillingsmatrix	(0 -1 0; 1 0 0; 0 0 1)	(0 -1 0; 1 0 0; 0 0 1)	-
BASF	0,499(1)	0,498(2)	-
Restelektronendichte max/min / e Å ⁻³	2,63/-2,50	2,61/-2.62	1,88/-1,36

Tabelle 9.3.2: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter / Å von Ag₂₃Te₁₂Cl bei 293 K.

Atom	Lage	sof	x	у	Z	Uiso
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.3.3: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter / Å von Ag₂₃Te₁₂Br bei 293 K.

Atom	Lage	sof	x	y	z	Uiso
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.3.4: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter / Å von Ag23Te₁₂I bei 293 K.

Atom	Lage	sof	x	у	Z	U_{iso}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.3.5: Anisotrope Auslenkungsparameter /Ų von Ag₂₃Te₁₂Cl bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.3.6: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₂₃Te₁₂Br bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.3.7: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₂₃Te₁₂I bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

 $\begin{tabular}{ll} \textbf{Tabelle 9.3.8:} & Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) \\ von & Ag_{23}Te_{12}Cl bei 293 K. Die Standardabweichungen \\ sind in Klammern angegeben. \\ \end{tabular}$

	d/Å	d/Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni-muenster.de		

 $\begin{array}{l} \textbf{Tabelle 9.3.9:} \ Ausgesuchte \ Bindungsabstände \ (d < 3,2 \ \mathring{A}) \\ von \ Ag_{23}Te_{12}Br \ bei \ 293 \ K. \ Die \ Standardabweichungen \\ sind in Klammern angegeben. \end{array}$

	d/Å	d/Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni-muenster.de		

84

9.4 Daten der Tieftemperatur-Messungen von Ag₂₃Te₁₂Br

Tabelle 9.4.1: Kristallographische Daten von Ag₂₃Te₁₂Br bei 150 und 100 K.

	020 12				
Verbindung	Ag ₂₃ T	e ₁₂ Br			
Molmasse / g mol ⁻¹	409	2,1			
Kristallgröße / mm ³	0,08 x 0,06 x 0,04				
Kristallfarbe	dunke	lgrau			
Kristallsystem	orthorho	ombisch			
Raumgruppe	Pni	nm			
Gitterparameter					
a /Å	21,0740(9)	21.055(1)			
b /Å	21,0740(9)	21.055(1)			
c /Å	7,7319(4)	7,7241(4)			
$V_{\rm EZ}$ /Å ³	3433,8(3)	3424,2(3)			
Z	4	4			
$\rho_{\rm calc}$ / g cm ⁻³	7,91	7,94			
Diffraktometer	STOE I	PDS II			
Wellenlänge	Mo-K _α -Strahlur	ng (0,71073 Å),			
	Graphitmon	ochromator			
Absorptionskorrektur	numerisch [Stoe 2004]			
Temperatur / K	150	100			
Anzahl Reflexe	12401	23727			
unabh. Reflexe	3471	3855			
R _{int} (alle)	0,0385	0,0463			
Verfeinerung	least-sAguare bzgl, F2;				
	[Petrice				
$R(I > 3\sigma_I)$	0,0508	0,0524			
$wR (I > 3\sigma_I)$	0,0531	0,0554			
R (alle)	0,1094	0,1014			
wR (alle)	0,0603	0,0622			
Parameter	521	497			
Goof (alle)	1,77	1,94			
Zwillingsmatrix	(0 -1 0; 1 0 0; 0 0 1)	(0 -1 0; 1 0 0; 0 0 1)			
BASF	0,497(3)	0,498(2)			
Restelektronendichte max/min (e $\mbox{Å}^{-3}$)	3,16/-2,77	2,69/-2,85			

- C				U 1	Ç.,	
Atom	Lage	sof	x	у	z	U_{iso}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster de						

Tabelle 9.4.3: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Ag₂₃Te₁₂Br bei 100 K.

Atom	Lage	sof	x	у	z	U_{iso}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni- muenster de						

Tabelle 9.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Ag₂₃Te₁₂Br bei 150 K.

Atom	U_{\cdot}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor angefordert werden:						
nilges@uni- muenster.de						

Tabelle 9.4.5: Anisotrope Auslenkungsparameter /Ų von Ag₂₃Te₁₂Br bei 100 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni-						

Tabelle 9.4.6: Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) von $Ag_{23}Te_{12}Br$ bei 150 K. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	d/Å	d/Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni-muenster.de		

Tabelle 9.4.7: Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) von $Ag_{23}Te_{12}Br$ bei 100 K. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	d/Å	d/Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni-muenster.de		

9.5 Daten von Cu₂P₂₀

Tabelle 9.5.1: Kristallographische Daten von Cu₂P₂₀ bei 293 K.

abelle 7.3.1. Kristan	ograpinsche	Daten von Cu ₂ r ₂₀ oct 233 K.
Summenformel		Cu_2P_{20}
Molmasse / g mol-1		746.6
		,
Kristallform und -fai	rbe	Nadel, schwarz
Kristallgröße /mm3		2,0 x 0,02 x 0,02
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P1 (Nr. 2)
Z		2
Gitterparameter	a /Å	7,138(1)
b/Å		11,449(2)
c /Å		11,733(2)
α/°		68,44(1)
β/°		83,70(1)
γ/°		84,17(1)
$V/\text{Å}^3$		884,4(3)
Temperatur	T/K	293
$\rho_{\rm calc.}/{\rm g~cm}^{-3}$		2,80
Absorptionskoeffizie	nt μ /mm ⁻¹	4,2
Anzahl Refelxe	-	6773
Unabhängige Reflexe	ð.	3315
Verfeinerungsmethod	de	least-square bzgl. F ²
$R_{\rm int}$		0,0331
Parameter		199
R-Werte [$I > 3 \sigma_I$]	R1	0,0675
	wR2	0,0936
R-Werte [alle]	R1	0,0960
	wR2	0,0963
Extinktion		-
Restelektronendichte	: /e Å ^{−3}	1,84/-1,61

Tabelle 9.5.2: Besetzungsfaktoren (sof), Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Cu_2P_{20} bei 293 K. Raumgruppe $P\overline{1}$. Alle Atome befinden sich auf der Lage 2i.

Atom	sof	x	y	z	U_{iso}
Daten können auf Wunsch					
beim Autor					
angefordert werden:					
nilges@uni-muenster.de					

Tabelle 9.5.3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å² von Cu₂P₂₀ bei 293 K.

Atom	U_{II}	U_{22}	U_{33}	U_{I2}	U_{I3}	U_{23}
Daten können auf Wunsch						_
beim Autor						
angefordert werden:						
nilges@uni-muenster.de						

Tabelle 9.5.4: Ausgesuchte Bindungsabstände (d < 3,2 Å) von $Ag_{23}Te_{12}X$ (X = Cl, Br, I) bei 293 K. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	d/Å	d/Å
Daten können auf Wunsch		
beim Autor		
angefordert werden:		
nilges@uni- muenster.de		

10 Publikationen 1-14

88

Publikation 1

Structure-property relations and diffusion pathways of the silver ion conductor Ag_5Te_2Cl

T. Nilges, S. Nilges, A. Pfitzner, Th. Doert, P. Böttcher Chem. Mater. (2004), 16 806-812.

Publikation 2

Structures, phase transitions and electrical properties of $Ag_5Te_{2-y}Se_yCl$ (y=0-0.7)

T. Nilges, C. Dreher, A. Hezinger Solid State Sci. (2005), 7 79-88.

Publikation 3

 $Ag_5Te_2Cl_{1x}Br_x$ (x = 0 - 0.65) and $Ag_5Te_{2\cdot y}S_yCl$ (y = 0 - 0.3): Variation of Physical Properties in Silver(I) Chalcogenide Halides

T. Nilges, S. Lange

Z. Anorg. Allg. Chem. (2005), **631** 3002-3012.

Publikation 4

Silver ion dynamics in the Ag₅Te₂Cl-polymorphs revealed by solid state NMR lineshape and two- and three-time correlation spectroscopies

Chr. Brinkmann, S. Faske, M. Vogel, T. Nilges, A. Heuer, H. Eckert Phys. Chem. Chem. Phys. (2006), **8** 369-378.

Publikation 5

Ag₁₀Te₄Br₃: A new silver(I) (poly)chalcogenide halide solid electrolyte

S. Lange, T. Nilges Chem. Mater. (2006), **18** 2538-2544.

Publikation 6

Polymorphism, structural frustration and electrical properties of the mixed conductor $Ag_{10}Te_4Br_3$

S. Lange, M. Bawohl, D. Wilmer, H.-W. Meyer, H.-D. Wiemhöfer, T. Nilges Chem. Mater. (2007), im Druck.

Publikation 7

A New Preparative Approach to $HgPbP_{14}$ Structure Type Materials: Crystal Structure of $Cu_{0.73(1)}Sn_{1.27(1)}P_{14}$ and Characterization of $M_{1-x}Sn_{1+x}P_{14}$ (M=Cu,Ag) and $AgSbP_{14}$

- T. Nilges, S. Lange
- Z. Anorg. Allg. Chem. (2006), 632 195-203.

Publikation 8

 Au_3SnCuP_{10} and Au_3SnP_7 : Preparation and Crystal Structures of Au_3Sn heterocluster polyphosphides

- S. Lange, T. Nilges
- Z. Naturforsch. (2006), 61b 871-881.

Publikation 9

 Ag_3SnCuP_{10} : [Ag_3Sn] tetrahedra embedded between adamantane-type [P_{10}] cages

S. Lange, C. P. Sebastian, L. Zhang, H. Eckert, T. Nilges Inorg. Chem. (2006), **45** 5878-5885. DOI: 10,1021/ic060380a. 90

Publikation 10

 Au_3SnP_7 (a) black phosphorus: An easy access to black phosphorus

S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges Inorg. Chem. (2007), eingereicht.

Publikation 11

 $La(OH)_2I(H_2O)$: Closing a gap in rare earth hydroxide halide structure chemistry

- T. Nilges
- Z. Naturforsch. (2006), 61b 117-122.

Publikation 12

The stannides AuNiSn₂ and AuCuSn₂ – Bulk Synthesis and Superstructure Determination

- S. Lange, T. Nilges, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen
- Z. Anorg. Allg. Chem. (2006), 632 1163-1166.

Publikation 13

¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy and Chemical Bonding in AuTSn₂ (T=Ni, Cu, Pd)

- S. Lange, F. M. Schappacher, D. Johrendt, T. Nilges, R.-D. Hoffmann,
- R. Pöttgen
- Z. Anorg. Allg. Chem. (2006), 632 1432-1436.

Publikation 14

Li₇B₇Se₁₅: A novel selenoborate with a zeolite-like polymeric anion structure

S. Pütz, M. Döch, A. Hammerschmidt, A. Lindemann, H. Eckert, T. Nilges, B. Krebs Solid State Sciences (2006), **8** 764–772.

92

11 Publikationsliste (gesamt)

- A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth CuBrSe₂: A metastable Compound in the System CuBr-Se Z. Anorg. Allg. Chem. (1999), 625 201-206.
- A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, W. Kockelmann Composite copper chalcogenide halides: neutron powder diffraction of CuClCu₂TeS₃ and electrical properties of CuClCu₂TeS₃, (Cul)₂Cu₃SbS₃, and (Cul)₃Cu₂TeS₃ J. Solid State Chem. (1991). 147 170-176.
- M. Westerhausen, Ch. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth Synthese und Struktur von Sr₆P₈-Polyedern in gemischten Phosphaniden/Phosphandiiden des Strontiums Z. Anorg, Allg. Chem. (2000), 626 1073-1080.
- A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges (Cul)₂P₈Se₃: Ein Addukt von D3-symmetrischen P₈Se₃-Käfigmolekülen an Cu₂I₂-Rhomben Angew. Chem. (2000), **112** 4328-4330. (Cul)₂P₈Se₃: An Adduct of D3 symmetrical P₈Se₃ Cage Molecules with Cu₂I₂ Rhombs Angew. Chem. Int. Ed. (2000), **39** 4160-4162.
- J. Schlirf, H.-J. Deiseroth, T. Nilges
 Crystal Structure of cesium-o-selenosilicate, Cs₄SiSe₄

 Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. (2000), 215 343-344.
- M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth Zincation of primary amines: synthesis and structures of dimeric alkylzinc amides Inorg. Chim. Acta (2001), 312 239-244.
- 7 T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner CuClSe_{1.53}Te_{0.47} and CuClSe_{0.56}Te_{1.44}: Structural and Vibrational Spectroscopic Investigations on Copper(I) Chalcogen Chlorides Z. Anorg. Allg. Chem. (2002), 628 2809-2814.
- T. Nilges, S. Reiser, J. H. Hong, E. Gaudin, and A. Pfitzner Preparation, Structural, Raman and Impedance Spectroscopic Characterisation of the silver ion conductor (AgI)₂Ag₃SbS₃ Phys. Chem. Chem. Phys. (2002), 4 5888-5894.
- 9 M. Schmittel, A. Haeuseler, T. Nilges and A. Pfitzner The Elusive Aldol Reaction of Enolates with Aldolates - A Highly Stereoselective Process Using Three Different Carbonyl Components Chem. Commun. (2003), 1 34-35.
- S. Reiser, T. Nilges und A. Pfitzner (CuBr)₃P₄Se₄: A low symmetric variant of the (CuI)₃P₄Se₄ structure type Z. Anorg. Allg. Chem. (2003), 629 563-568.
- G. Brunklaus, J. C. C. Chan, H. Eckert, S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner NMR Studies of Phosphorus Chalcogenide – Copper Iodide Coordination Compounds Phys. Chem. Chem. Phys. (2003), 5 3768-3776.
- T. Nilges, S. Nilges, A. Pfitzner, Th. Doert, P. Böttcher Structure-property relations and diffusion pathways of the silver ion conductor Ag₅Te₂Cl Chem. Mater. (2004), 16 806-812.
- S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner (CuBr)₂P₈Se₃: Preparation, Structural and Vibrational Spectroscopic Characterisation of an Adduct of P₈Se₃ Cages to Cu₂Br₂ Rhombs J. Mol. Struct. (2004), 706 89-94.

S. Corell, N. Stock, O. Oeckler, J. Senker, T. Nilges, W. Schnick Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{2+y}]X_z (X = Cl, Br) – Oxonitridophosphate mit NPO-Zeolithstruktur Z. Anorg, Allg. Chem. (2004), 630 2205-2217.

- T. Nilges, A. Pfitzner A structural differentiation of Aguaternary copper argyrodites: Structure – Property relations of high temperature ion conductors Z. Kristallogr. (2005). 220 281-294.
- 16 T. Nilges, C. Dreher, A. Hezinger Structures, phase transitions and electrical properties of $Ag_3Te_{2-y}Se_yCl$ (y = 0 0.7) Solid State Sci. (2005), 7 79-88.
- M. Lukachuk, Y. M. Kalychak, T. Nilges, R. Pöttgen
 On the Solid Solutions Eu_{1-x}Pt₂In_x Gd_{1-x}Pt₂In_x and Tm_{1-x}Ni₂In_x
 Z. Naturforsch. (2005), 60b 393-397.
 - T. Nilges, S. Lange $Ag_3Te_2Cl_{1-x}Br_x$ (x = 0 0.65) and $Ag_5Te_{2-y}S_yCl$ (y = 0 0.3): Variation of Physical Properties in Silver(I) Chalcogenide Halides Z. Anorg. Allg. Chem. (2005), **631** 3002-3012.
- T. Nilges, S. Lange A New Preparative Approach to HgPbP₁₄Structure Type Materials: Crystal Structure of Cu_{0.73(1)}Sn_{1.27(1)}P₁₄ and Characterization of M_{1-x}Sn_{1+x}P₁₄ (M = Cu, Ag) and AgSbP₁₄ Z. Anorg. Allg. Chem. (2006), 632 195-203. (Coverpage)
- C. Brinkmann, S. Faske, M. Vogel, T. Nilges, A. Heuer, H. Eckert Silver ion dynamics in the Ag₃Te₂Cl-polymorphs revealed by solid state NMR lineshape and two- and three-time correlation spectroscopies Phys. Chem. Chem. Phys. (2006), 8 369-378.
- S. Lange, T. Nilges, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen
 The stannides AuNiSn₂ and AuCuSn₂ Bulk Synthesis and Superstructure Determination
 Z. Anorg, Allg. Chem. (2006), 632 1163-1166.
- T. Nilges
 La(OH)₂I(H₂O): Closing a gap in rare earth hydroxide halide structure chemistry

 Z. Naturforsch. (2006), 61b 117-122. (Coverpage)
- 23 S. Lange, T. Nilges Ag₁₀Te₂Br₃: A new silver(I) (poly)chalcogenide halide solid electrolyte Chem. Mater. (2006), 18 2538-2544.
- S. Lange, C. P. Sebastian, L. Zhang, H. Eckert, T. Nilges Ag₃SnCuP₁₀: [Ag₃Sn] tetrahedra embedded betwen adamantane-type [P₁₀] cages Inorg. Chem. (2006), 45 5878-5885.
- A. Hammerschmidt, A. Lindemann, S. Pütz, H. Eckert, T. Nilges, B. Krebs Li₇B₇Se₁₅: A Novel Selenoborate with a zeolite-like Polymeric Anion Structure Solid State Sci. (2006), 8 764-772.
- H. Lincke, T. Nilges, R. Pöttgen
 Dimorphic CeZnPO and PrZnPO
 Z. Anorg, Allg, Chem. (2006), 632 1804-1808.
- S. Lange, F. M. Schappacher, D. Johrendt, T. Nilges, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy and Chemical Bonding in AuTSn₂ (T=Ni, Cu, Pd) Z. Anorg. Allg. Chem. (2006), 632 1432-1436.
- S. Lange, T. Nilges
 Au₃SnCuP₁₀ and Au₃SnP₇: Preparation and Crystal Structures of Au₃Sn heterocluster
 polyphosphides
 Z. Naturforsch. (2006), 61b 871-881.

- S. Lange, M. Bawohl, D. Wilmer, H.-W. Meyer, H.-D. Wiemhöfer, T. Nilges Polymorphism, structural frustration and electrical properties of the mixed conductor Ag₁₀Te₄Br₃ Chem. Mater. (2007), im Druck.
- S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges Au₃SnP₇@P(black): An easy access to black phosphorus Inorg. Chem., eingereicht.

12 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Arno Pfitzner und Prof. Dr. Rainer Pöttgen, die mich an den Universitäten Regensburg und Münster in großzügiger Weise mit Institutsmitteln unterstützt haben und mir freien Zugang zu allen Gerätschaften und Einrichtungen gewährten. Besonders erwähnen möchte ich die wissenschaftliche Freiheit, mit der ich in Regensburg und Münster forschen konnte, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mir ist es ein großes Anliegen beiden Arbeitsgruppen für die herzliche und hilfsbereite Art und Weise zu danken, wie meine Mitarbeiter und ich in die Gruppen aufgenommen und unterstützt wurden.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 458 in Münster entstand eine intensive und produktive Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern Prof. Dr. Hellmut Eckert, Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer und HD Dr. PD Dirk Wilmer, die immer ein offenes Ohr und genügend Messzeit zur Verfügung hatten, um physikalisch-chemische Fragestellungen anzugehen. Herrn Dr. Peer Schmidt, TU Dresden, danke ich für die Kooperation in thermodynamischen Fragen, die auch auf die Entfernung hin immer im Entropiemaximum und Effizienzoptimum verlief.

Um keinen Preis möchte ich den Dank an Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen und die Herrn Prof. Dr. Bernt Krebs, Prof. Dr. Thomas Schleid und Prof. Dr. W. Schnick versäumen, die dem Drängen des jungen Wilden nachgaben und mir mit der Erledigung diverser, an mich herangetragener Fragestellungen viel Spaß bereitet haben.

Danken möchte ich allen Mitarbeitern und Kollegen beider Institute, auch die namentlich nicht genannten, die nie mit Hilfe, Schaffensgeist und Einsatzfreude gespart haben. Insbesondere danke ich (Regensburg) Dr. Thomas Bernert, Dipl. Chem. Stefan Seidelmayer, Franz Rau, Daniela Garcia, Dr. Martina Andratschke, Dipl. Chem. Anna Hezinger, Dipl. Chem. Cornelia Dreher, Dr. R. Weihrich, Freya v. Krziwanek, Ulrike Schiessl; (Münster) Dr. Rolf-Dieter Hoffmann, Dr. Manfred H. Möller, Dipl. Ing. Ute Rodewald, Dipl. Chem. Melanie Bawohl, Julia Messel, Dipl. Chem. Stefan Lange, Dipl. Chem. Falko Schappacher,

94

Thomas Fickenscher, Birgit Heying, Ulrike und Hans-Jürgen Göcke, Gudrun Lübbering, Helga Edelkamp, Dr. Sudhindra Rayaprol, Dr. Hinrich-Wilhelm Meyer und Wilma Pröbsting.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Bernt Krebs und Herrn Dipl. Chem. Stefan Lange für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ungemein wichtig für das Gelingen dieser Arbeit waren die unzähligen Stunden, die Mitarbeiter in den Werkstätten, Glasbläsereien, und den Elektronikwerkstätten geleistet haben. Besonderen Dank für ihren Einsatz möchte ich Herrn Manfred Krause und Herrn Heinz Busak aussprechen.

In all den Jahren hat meine Frau, Dr. Sara Nilges, mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden, auf vieles (vor allem auf den Mann) verzichten müssen und mich stets aufgemuntert, wenn es an der Zeit war.

Ohne die großzügige Unterstützung und Geduld seitens meiner Familie, Gerlinde und Reinhard Nilges, Werner und Elise Gaumnitz, Else und Franz Nilges, Margit und Reinhard Lange, Adelinde und Bernhard Reiser, hätte ich den eingeschlagenen Weg nie gehen und beenden können. Ein einfacher Dank reicht hier nicht aus. Ihnen allen möchte ich diese Arbeit widmen, da von jedem ein kleiner Beitrag zu dieser Arbeit geleistet wurde.

Nach dem Spiel ist vor dem Spiel

Sepp Herberger