

Festkörperchemie 1999

Elementstrukturen, neue Synthesewege und Verbindungen, weiterentwickelte

Charakterisierungsmethoden, Arbeiten zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und neuen

Funktionsmaterialien sind Eckpunkte festkörperchemischer Forschung des letzten Jahres. Das

Interesse an der gezielten Strukturierung im nano- und mesoskopischen Bereich nimmt zu,

was unter anderem zu einigen neuen Hybrid- und Kompositmaterialien führte.

Auf eine Kategorisierung nach Substanzklassen wie in den vergangenen Jahren wurde in diesem Trendbericht verzichtet. Die Themen folgen nach inhaltlichem Schwerpunkt den im Vorspann genannten Kriterien, auch wenn sich in vielen Arbeiten natürlich alle Aspekte mehr oder weniger stark widerspiegeln.

Elemente und intermetallische Verbindungen

Die Strukturen der Elemente unter Druck sind nicht vollständig bekannt. Untersuchungen an Pulverproben von Rubidium bei 16 GPa führten zur Aufklärung der Kristallstruktur der Hochdruckmodifikation Rb-IV.1) Bei ca. 50 GPa bilden sich die Hochdruckmodifikationen Rb-VI²⁾ und in entsprechenden Versuchen Cs-V,³⁾ die isotyp sind und in einer neuen Struktur kristallisieren (Abbildung 1). Rb-VI und Cs-V bilden sich bei Drücken, bei denen man annehmen kann, daß druckinduzierte elektronische s-d-Übergänge vollständig abgeschlossen sind. Erstaunlicherweise kristallisiert Si-VI trotz der zu erwartenden unterschiedlichen Bindungsverhältnisse ebenfalls in diesem Typ⁴⁾.

Die Kristallstruktur von Indium leitet sich durch eine tetragonale Verzerrung von der kubisch dichtesten Packung ab, in der das leichtere Homologe Aluminium kristallisiert. Nach Ab-initio-full-potential-Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen liegt dies an der unterschiedlichen Mischung von s- und p-Charakter in den Bändern unterhalb der FermiKante der beiden Elemente für die verschiedenen Grundzustandsstrukturen.⁵⁾

Die Struktur der neuen Amalgame des Typs MHg₁₁ (M = K, Rb, Sr, Ba)⁶⁾ ist verwandt mit der von α -Hg, wie anhand eines Symmetriestammbaums aufgezeigt wird. Die peritektisch schmelzenden Phasen werden durch längeres Tempern unterhalb der Zersetzungstemperatur aus den Elementen erhalten. Die Strukturen enthalten HgHg₁₂-Kuboktaeder, Hg₈-Würfel und planare MHg₂-Einheiten. Die sprunghafte Zunahme der diamagnetischen Suszeptibilität von KHg₁₁ und RbHg₁₁ beim Abkühlen unter 3 K im Magnetfeld deutet auf supraleitendes Verhalten hin.

In der Hume-Rothery-Phase Mn₈Ga_{27,4}Zn_{13,6} treten als Folge von bemerkenswert großen Abständen zwischen Ga- und Zn-Atomen überraschenderweise isolierte Zn₁₃-Cluster in Form zentrierter Kuboktaeder auf.⁷⁾ Sechs quadratische Antiprismen bilden ein Kuboktaeder, das zusätzlich mit einem weiteren Atom besetzt ist, ähnlich wie bei Anionen-reichen Flußspatvarianten mit F₁₃-Kuboktaedern. Eine Strukturvariante des HfCuSi₂-Typs mit geordneten Leerstellen wurde bei Pr₃Zn₂As₆ nachgewiesen.⁸⁾ Die Leerstellen sind anscheinend notwendig, um antibindende Zn-Zn-Wechselwirkungen zu vermeiden. Eine durch [18]Krone-6 stabilisierte [K₄Sn₉]-Kette liegt in Form eines supramolekularen Aggregats in [K₄Sn₉([18]krone-6)₃]-Ethylendiamin vor.⁹⁾ Konformationsisomere der Zintl-Ionen Ge_n⁻ (n = 2, 3 und 4) sind in den Strukturen der braunen und roten Kristalle mit der Formel K-([2.2.2]crypt)₆-Ge₉Ge₉-(Ethylendiamin)_x enthalten. Der Paramagnetismus der braunen Verbindung läßt auf die Ladung -3 für beide kristallographisch voneinander unabhängigen Nonagermanid-Clusterionen schließen.¹⁰⁾ In den schwach paramagnetischen Verbindungen CaPdIn₂, CaPtIn₂ und CaAuIn₂ vom MgCuAl₂-Typ bilden die Übergangsmetalle zusammen mit den In-Atomen [TIn₂]-Polyanionen mit pentagonalen Kanälen, die mit Ca-Atomen besetzt sind. Nach Bandstrukturrechnungen liegen erwartungsgemäß starke In-In-Bindungen vor.¹¹⁾ Die Verwendung gemischter Alkalimetalle als Gegenionen im System A-Tl-Cd (A = Alkalimetall) führte zu Na₉K₁₆Tl₁₈Cd₃, einer neuartigen Zintl-Phase mit geordneter Na/K-Verteilung und Tl₈Cd₃10-Clustern, die mit dem isoelektronischen Tl₁₁7-Cluster verwandt sind und trigonal-bipyramidale Tl₇-Polyanionen enthalten.¹²⁾

Neue Verbindungen

Im metastabilen CuBrSe₂ sind neutrale [Se]-Ketten in eine Kupferhalogenidmatrix eingebettet. CuBrSe₂ wurde durch schnelles Abkühlen einer 400 °C heißen Schmelze aus CuBr₂ und Se auf Raumtemperatur erhalten.¹³⁾ Ebenfalls neutral sind die β -P₄Se₄-Käfige, die in (CuI)₃P₄Se₄ über Cu-P-Bindungen mit CuI-Säulen zum dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind.¹⁴⁾

Mit $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ konnte das erste endohedrale Metallfulleren in hoher Ausbeute beim Erhitzen von Sc_2O_3 in Graphitstäben in Gegenwart von N_2 erhalten werden. In $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ befindet sich im Innern des C_{80} -Käfigs die Subnitridgruppe NSc_3 , die bei Raumtemperatur rotiert, nicht aber bei tiefen Temperaturen.¹⁵⁾ In $@C_{60}[\text{Ag}(\text{NO}_3)]_5$, das man durch Fällen aus Benzollösungen von $@C_{60}$ und AgNO_3 mit Ethanol erhält, liegen die C_{60} -Moleküle in Hohlräumen eines gekrümmten Silbernitratnetzes.¹⁶⁾

Das gemischtvalente Gold(II)-fluoroaurat(III) $\text{Au}[\text{AuF}_4]_2$ ist das erste Fluorid mit zweiwertigen Goldionen.¹⁷⁾ Die Au^{2+} -Ionen sind die Zentralatome stark gestreckter AuF_6 -Oktaeder mit Au-F-Abständen von 210 pm ($2\times$), 214 pm ($2\times$) und 265 pm ($2\times$).

Das Monoammoniakat des Galliumamidfluorids $\text{Ga}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)\text{F}_2$ erhält man durch Oxidation von elementarem Gallium mit NH_4F in Gegenwart von Indium bei $325\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸⁾ Es ist eine mögliche Zwischenstufe auf dem Weg zur Bildung von GaN aus NH_3 und GaF_3 . Die Struktur besteht aus Schichten eckenverknüpfter $[\text{Ga}(\text{NH}_3)_2\text{F}_4]$ - und $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_2\text{F}_4]$ -Oktaeder. Das Fluoridringsilicat $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ¹⁹⁾ wurde durch Umsetzung von La_2O_3 mit LaF_3 und SiO_2 sowie unter Verwendung von CsCl als Flußmittel erhalten. Die Kristallstruktur besteht aus graphitähnlichen Netzwerken der Zusammensetzung $[\text{LaF}_{3/3}]^{2+}$, zwischen die diskrete cyclische $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ -Ionen eingebettet sind.

In situ aus Alkalimetallaziden und Alkalimetallorthonitriten gebildete Alkalimetalloxide sind offensichtlich hochreaktiv, und deren Umsetzung zu ternären Oxiden verläuft kontrolliert bei relativ niedrigen Temperaturen. Dies ermöglicht Synthesen von Alkalimetalloxometallaten, insbesondere solchen, die bislang nicht auf andere Weise zugänglich waren, z. B. $\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ und Na_2ZnO_2 .²⁰⁾

Das erste gemischte Cu-Ag-Oxid $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ wurde durch Fällung aus einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3$ -Lösung und anschließender thermischer Zersetzung des Niederschlags bei 90°C erhalten. Das schwarze $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ist isotyp zu dem Mineral Paramelaconit Cu_4O_3 (Abbildung 2).²¹⁾

Zu den unter strukturellen Aspekten interessanten Verbindungen zählt das neue Li_4SeO_5 , das erste Orthoselenat, in dem Selenatome trigonal-bipyramidal von Sauerstoffatomen umgeben sind.²²⁾ Die Verbindung kristallisiert in einer Ordnungsvariante einer vorhergesagten AB-Struktur, in der sich Kationen und Anionen gemäß $A^{[5]}B^{[5]}$ gleichartig gegenseitig koordinieren.

Mit Sn_3N_4 wurde zum ersten Mal ein Zinnitrid hergestellt und charakterisiert. Es entsteht aus SnI_4 mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak bei 243 K und anschließendem Tempern.²³⁾ Sn_3N_4 kristallisiert in einer Spinell-Struktur. Bedenkt man die Druckhomologenregel, so ist es nicht verwunderlich, daß man kürzlich isotype Hochdruckmodifikationen von $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ (24) und $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ (25) hergestellt hat. Ab-initio-Rechnungen zufolge zeichnet sich $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ durch eine besonders hohe mechanische Härte aus.

Das supraleitende Li_xZrNCl wird durch Intercalieren von Lithium in $\beta\text{-ZrNCl}$ hergestellt. Reines, ZrN-freies $\beta\text{-ZrNCl}$ wurde durch Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{ZrCl}_6$ in einem Zweizonenofen unter Temperaturkontrolle synthetisiert.^{26,27)} Mit den daraus erhaltenen Strukturparametern konnte die elektronische Struktur von $\beta\text{-ZrNCl}$ berechnet und mit derjenigen des supraleitenden Li_xZrNCl verglichen werden.

Unter Umgehung des äußerst explosiven Ag_2C_2 konnten die Alkalimetallsilberacetylide M^1AgC_2 ($\text{M}^1 = \text{Li bis Cs}$)²⁸⁾ über die Umsetzung von AgI mit MC_2H in flüssigem Ammoniak mit nachfolgender thermischer Zersetzung erhalten werden (Abbildung 3). Die C-C-Abstände sind deutlich größer als die C-C-Abstände in MPdC_2 ($\text{M} = \text{Na, K}$), was sich auch in den Frequenzen der C-C-Streckschwingungen widerspiegelt. Nach Bandstrukturechnungen liegen nur schwache Ag-C-Rückbindungen vor, und die Silberacetylide weisen eine kleine Bandlücke auf.

Eine ungewöhnliche Kombination von Anionen liegt in der Verbindung $\text{Ca}_5\text{Cl}_3(\text{C}_2)(\text{CBC})$ vor.²⁹⁾ Sie enthält neben Cl^- und C_2^{2-} -Ionen eine mit CO_2 isoelektronische $(\text{CBC})^{7-}$ -Einheit, die um 16° von der Linearität abweicht. (CBC) -Einheiten sind auch in $\text{Y}_{21}\text{I}_{18}\text{C}_{14}\text{B}_7\text{O}_{30}$ enthalten, und der CBC-Winkel beträgt in dieser Verbindung 146° . Formuliert man die Verbindung gemäß $[\text{Y}_{21}\text{I}_{18}][(\text{CBC})^7]_7$ als ionisch mit 10 Elektronen, so wären ca. 0,5 Elektronen pro Yttrium im d-Band unterzubringen, und die Verbindung sollte metallisch sein, was nicht der Fall ist. Eine $(\text{CBC})^{7-}$ -Einheit, die isoelektronisch mit SO_2 wäre (Idealwinkel = 120°), läßt keine sinnvolle Ladungsverteilung zu. Die neuen Nitridoborate $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}^{31)}$ und $\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}^{32)}$ entstehen aus Sr_3N_2 , SrI_2 und BN bzw. Ba_3N_2 , BaF_2 und BN in verschlossenen Stahllampullen bei ca. 1000°C . Beide Strukturen enthalten isolierte, lineare $(\text{NBN})^{2-}$ -Baugruppen, die ebenfalls isoelektronisch mit CO_2 sind. In $\text{Sr}_2\text{BN}_2\text{I}$ liegen diese Baugruppen zwischen Sr_6I -Oktaedern, und in $\text{Ba}_8(\text{BN}_2)_5\text{F}$ bilden sie zusammen mit Bariumatomen und $[\text{Ba}_3\text{Ba}_{2/2}\text{F}]^{5+}$ -Einheiten ein dreidimensionales Gerüst.

Die Kristallstruktur von $\text{Ti}_{12}\text{Sn}_3\text{O}_{10}$ ist aus Ti_4O -Tetraedern und trigonalen Ti_3O -Bipyramiden aufgebaut.³³⁾ In den Hohlräumen befinden sich Metall-Metall-gebundene Baueinheiten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{33}\text{Sn}_6$, die einen Durchmesser von ca. 10 \AA aufweisen. Ein gemischtes niedervalentes Ti-Nb-Oxid der Zusammensetzung $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ (34) konnte aus NbO , NbO_2 und TiO_2 mit NaF als Flußmittel bei 950°C hergestellt werden. Die Verbindung $(\text{Ti}^{4+})_2[\text{Nb}_6\text{O}_{12}]^{8-}$ enthält die bekannten diskreten Nb_6O_{12} -Cluster mit 14 Valenzelektronen neben Ti^{4+} -Ionen. Eine Ausweitung der Chemie der Übergangsmetallcluster auf Oxide mit niedervalentem Tantal gelang kürzlich mit der Herstellung von $\text{Na}_{0.74}\text{Ta}_3\text{O}_6$.³⁵⁾ In der Struktur von $\text{Na}_{0.74}\text{Ta}_3\text{O}_6$ liegen Re_2Cl_8 -analoge Ta_2O_8 -Baugruppen mit einem Ta-Ta-Abstand von 267,3 pm vor, was auf Ta-Ta-Mehrfachbindungen hinweist.

Der längste bislang in einem Feststoff enthaltene Übergangsmetallcluster ist der lineare, aus 11 *trans*-flächenverknüpften Mo_6 -Oktaedern bestehende Mo_{36} -Cluster in $\text{Rb}_{10}\text{Mo}_{36}\text{S}_{38}$.³⁶⁾ Große Hohlräume zwischen $\text{Mo}_{36}\text{S}_{44}$ -Clustereinheiten werden von Rb^+ -Ionen besetzt, die lineare, endliche Ketten bilden. Ketten *trans*-kantenverknüpfter BTa_6 -Oktaeder, die an unendliche Ketten kondensierter Mo_6 -Oktaeder in NaMo_4O_6 erinnern, liegen in Ta_4BTe_8 vor und verdeutlichen die Rolle interstitieller Atome für die Stabilität bestimmter Metallcluster.

Verbindungen mit interessanten physikalischen Eigenschaften

Die effiziente photokatalytische Zersetzung von Wasser scheint erstmals mit dem Tantalat $\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ möglich zu sein.³⁸⁾ Eine H_2/O_2 -Entwicklung unter UV-Einstrahlung (400 W, Hg-Lampe) wurde für $\text{RbSETa}_2\text{O}_7$ ($\text{SE} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) getestet und liegt bei der Nd-Verbindung bei $235 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$, nimmt aber in der Reihe $\text{Nd} > \text{Sm} \gg \text{Pr} > \text{La}$ um das ca. 50-fache ab. Durch eine topotaktische Synthese bei tiefen Temperaturen (150°C) gelingt der direkte Austausch von Rb^+ durch $[\text{CuX}]^+$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) in einem solchen Doppel-Perowskit gemäß $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7 + \text{CuX}_2 = (\text{CuX})\text{LaNb}_2\text{O}_7 + \text{RbX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$).³⁹⁾ Dabei bleibt die LaNb_2O_7 -Doppelschicht erhalten, und es wird lediglich eine CuX -Schicht eingefügt. Die neuen Kupferoxyhalogenid-Perowskite ordnen antiferromagnetisch unterhalb von $40 \cdot \text{K}$.

Röntgenbeugung an der Ruddlesden-Popper-Phase $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ergab, daß die Kristallstruktur ohne sprunghafte Änderung der Gitterkonstanten bis zu Drücken von 45 GPa erhalten bleibt. Parallel dazu aufgenommene ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren zeigen, daß zwischen 15 und 21 GPa die unter Normaldruck vorhandene magnetisch geordnete Phase in eine paramagnetische übergeht, die ausschließlich Fe^{IV} -Zentren enthält. Das Hochdruckverhalten von $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ wird als Konsequenz der Stärkung der kovalenten $\text{Fe}(3\text{d})-\text{O}(2\text{p})-\text{Fe}(3\text{d})$ -Wechselwirkungen diskutiert.

Die elektronische Struktur des schichtartig aufgebauten GdI_2 (d^1 -Konfiguration) wurde analysiert, unter anderem, da es isoelektronisch und isotyp zu supraleitendem 2H-TaS_2 oder 2H-NbSe_2 ist.⁴¹⁾ In einer entsprechenden Darstellung der Fermi-Fläche (berechnet mit LMTO) wird die vermutete Van-Hove-Instabilität deutlich (Abbildung 4). Wegen des halbgefüllten und magnetischen 4f-Niveaus von Gd^{3+} war Supraleitung von vornherein auszuschließen, und GdI_2 ordnet sich ferromagnetisch bei 290 K. Es weist einen großen negativen Magnetwiderstand (GMR) von 70 % bei 7 T bis nahe Raumtemperatur auf, der auf eine Polarisierung des 2-D-Bandes zurückzuführen ist.

Cu_8GeSe_6 durchläuft bei 328 K einen Strukturphasenübergang, und die HT-Modifikation ist durch das Auftreten modulierter Überstrukturreflexe charakterisiert. Beide Formen von Cu_8GeSe_6 lassen sich in einer 4D-Raumgruppe einheitlich beschreiben, und der Phasenübergang ist direkt mit dem Auftreten oder der Abwesenheit von Modulationswellen verknüpft.⁴²⁾ Erneute temperaturabhängige Untersuchungen der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ergaben, daß auch hier ein Modulationsmuster vorliegt, das gemäß einer Verfeinerung in einer 4D-Raumgruppe offensichtlich azentrisch ist und sich mit einer $2a \times 2b \times 4c$ -Überstrukturzelle beschreiben läßt.⁴³⁾

Fortschritte bei der Analyse von Struktur und Bindung

Durch Ausschuchen fehlerfreier Bereiche an einem Cu_2O -Einkristall mit dem Elektronenstrahl gelang es, sehr genaue Röntgenbeugungsdaten und konvergente Elektronenbeugungsdaten zu erhalten. Deren Auswertung ermöglichte die Beobachtung von Maxima von Differenzelektronendichten zwischen benachbarten Cu-Atomen. Die dieser Elektronendichte entsprechenden Löcher in der d-Schale der Cu-Atome konnten ebenfalls lokalisiert werden. Die experimentell erhaltenen Differenzdichten stimmen mit quantenmechanisch berechneten (FLAPW, LDA) gut überein.⁴⁴⁾ Die mittleren Valenzen des Silbers in Silberoxiden wie Ag_3SiO_4 , Ag_2O , AgO , Ag_5O_4 und Ag_3O_3 , mit Oxidationsstufen von 0 bis +3, lassen sich mit AgL_3 - und AgL_1 -XANES-Spektroskopie bestimmen.⁴⁵⁾ Subvalente Silberzentren in Ag_3SiO_4 lassen sich im AgL_1 -Spektrum eindeutig nachweisen. Die Breite der $2p_{3/2}$ -4d-Übergänge in den AgL_3 -XANES-Spektren ist mit dem Grad der Delokalisierung der Valenz-elektronen in Silberoxiden verknüpft.

Erstmals konnten Kristallstrukturen von Eu-H(D)-Verbindungen trotz der normalerweise starken Neutronenabsorption von natürlichem Europium vollständig aus Pulverdaten verfeinert werden.⁴⁶⁾ Der spezielle Trick bestand in der Wahl der Wellenlänge $\lambda = 72 \text{ pm}$, bei der die Absorption von natürlichem Europium nahe dem Minimum liegt.

Wie kompliziert eine Realstruktur sein kann, verdeutlichen die Untersuchungen an $\text{Ba}_3\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}$ mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie.⁴⁷⁾ Reduziertes Bariumoxomolybdat enthält $\text{Mo}_{16}\text{O}_{42}$ -Cluster, die monoklin oder orthorhombisch gepackt sind. Beide Typen sind auf mikroskopischem Niveau miteinander verwachsen, und zusätzlich sind ungeordnete Packungsvarianten vorhanden: polysynthetische Mikroverzwilligung, ungeordnete chemische Verwachsung mit Clustern unterschiedlicher Länge bis hin zu Verwachsungen mit der Phase $\text{BaMo}_6\text{O}_{10}$.

Im letzten Jahr wurde der Nobelpreis für Femtosekundenspektroskopie vergeben, die auch in der Kinetik der Festkörperreaktionen eine Rolle spielt.⁴⁸⁾ Eine bahnbrechende neue Methode zum Studium der elektronischen Struktur in Festkörpern verspricht die Attosekundenspektroskopie⁴⁹⁾ ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) zu werden. Ein hochgeladenes, „relativistisches“, schweres Ion eines Teilchenstrahls, der in einem Schwerionen-Synchrotron erzeugt wird, passiert ein Zielatom und erzeugt lokal einen elektromagnetischen Puls extremer Leistungsdichte $I > 10^{19} \text{ Watt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dieses Feld führt dem Zielatom

innerhalb weniger Bruchteile der Elektronenumlaufzeit so viel Energie zu, daß das Atom „zerplatzt“, als ob kurzzeitig die Kernladung ausgeschaltet worden wäre. Dies, zusammen mit neuesten Techniken zur simultanen Erfassung des gesamten Impulsraumes für mehrere auslaufende Elektronen und Ionen, ermöglicht es erstmals, korrelierte Bewegungen von Elektronen in Atomen, Molekülen oder Clustern während bisher unerreichbar kurzer Zeiten zu untersuchen.

Synthese von Funktionsmaterialien

Gut kontrollierbare Synthesemethoden und Nachbehandlungsverfahren sind besonders für die Entwicklung von Funktionsmaterialien mit sehr genau einzugrenzenden Eigenschaftsprofilen ausschlaggebend. Das Januarheft des *Journal of Materials Chemistry* gibt einen guten Überblick über dieses Gebiet und die neueren Entwicklungen.⁵⁰⁾

Interessant dürfte auch die Entwicklung von Sol-Gel-Verfahren für nichtoxidische Beschichtungen und Keramiken sein. Als Beispiel seien hochporöse, auf Si-N-Verbindungen basierende Xerogele sowie Si-/C/N-Xerogele genannt, die als Vorstufen für entsprechende Si/C/N-Keramiken verwendet wurden.^{51,52)}

Oxidische Elektrokeramiken finden immer mehr Aufmerksamkeit in der Elektronik und Sensorik. Beispiele sind Piezo- und Pyroelektrika für Mikrosensoren sowie IR-Detektoren, Ferroelektrika für nichtflüchtige Speicher und Hochtemperatursupraleiter für SQUID-Sensoren.⁵³⁾ Parallel zu den Fortschritten in der Modellierung von Defekteigenschaften und deren Zusammenhang mit elektrischen und magnetischen Parametern konzentriert man sich nun auf die gezielte Beherrschung ihrer Herstellung und Eigenschaften für die Integration in die Halbleitertechnologie. Auch dies ist eine Herausforderung für die präparative Festkörperchemie.

Für die Materialoptimierung attraktiv ist die Entwicklung von zeitsparenden Synthese- und Screeningmethoden, wobei Konzepte der kombinatorischen Chemie Vorbild sind. Obwohl dieser Ansatz in der Festkörperchemie bedingt durch die komplexe Kinetik von Feststoffreaktionen und den zusätzlichen Einfluß von Grenzflächeneigenschaften erheblich schwieriger zu realisieren ist, wurden Fortschritte erzielt. Der Aufbau von Materialbibliotheken mit einer automatisierten Hydrothermalsynthese wurde am Beispiel von mikroporösen Alumophosphaten gezeigt.⁵⁴⁾ Laserspektroskopische Methoden lassen sich als Hochgeschwindigkeitsrastermethoden zum Durchmustern der Materialbibliotheken einsetzen, wie bei Untersuchungen von Katalysatormaterialien für die CO-Oxidation gezeigt wurde (Abbildung 5).^{55,56)}

Nano- und mesostrukturierte Materialien

Gegenüber den vergangenen Jahren hat die Zahl der Arbeiten über nano- und mesostrukturierte Materialien weiter zugenommen. Einige Übersichtsartikel aus dem Berichtsjahr gehen auf den Stand in diesem sich lebhaft entwickelnden Gebiet ein: so beispielsweise zu anorganischen Materialien mit offenen, porösen Gerüsten,⁵⁷⁾ zu mesoporigen Oxiden⁵⁸⁾ und zu den Grundlagen und Möglichkeiten der supramolekularen Template.⁵⁹⁾ In einem weiteren Übersichtsartikel werden die neuesten Trends bei der Katalyseanwendung von neuen Schichtmaterialien und mikro- und mesoporigen Systemen zusammengefaßt.⁶⁰⁾

Besonders stabile Alumosilicatstrukturen erhielt man durch Pflöpsynthesen.⁶¹⁾ Sehr große Zeolithkristalle ausgehend von kompakten Ausgangsmaterialien wurden unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert.⁶²⁾ Über die gezielte Einführung von Kupfernanopartikeln in Zeolithkäfigstrukturen durch Reduktion von zuvor eingelagerten Salzen wurde ebenfalls berichtet.⁶³⁾

Ganz offensichtlich nimmt auch das Interesse an nano- und mesoskopisch strukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien zu.⁶⁴⁾ Solche Systeme versprechen bemerkenswerte elektrische und optische Eigenschaften. So wurde die dirigierende Wirkung von H-Brücken und supramolekularen Wirt-Gast-Beziehungen genutzt, um maßgeschneiderte poröse Strukturen für den reversiblen Einschluß bestimmter Gastmoleküle zu erhalten (Abbildung 6).⁶⁵⁾ Andere Arbeiten beschäftigten sich mit neuen Gerüststrukturen, in denen Strukturelemente aus Metallkationen durch organische Dicarboxylate zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft werden. Als Beispiele seien Tb(bdc)NO₃·2 DMF (bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat; DMF = N,N-Dimethylformamid) und Zn₄(O)(bdc)₃ genannt, die gute thermische Stabilität und reversible Einlagerung kleiner Moleküle zeigen.^{66,67)} Eine weitere Variante eines schichtartig aufgebauten anorganisch-organischen Hybridsystems wurde aus [ZrPO₄O₂P(OH)₂].2H₂O, γ -Zirconiumphosphat, zusammen mit eingelagerten, linearen Diethylenglycol-Einheiten verwirklicht (Abbildung 7).⁶⁸⁾ Bei diesen Materialien läßt sich durch pH-Änderung der Schichtabstand reversibel verändern.

Templatsynthesetechniken werden immer effektiver eingesetzt. So führte die Verwendung von Emulsionen und entsprechend angepaßter Templatmoleküle zu Verbesserungen bei der gezielten Herstellung kleiner Partikel mit definierter Größe und Gestalt im Mikrometer- bis Millimeterbereich, wie für SiO₂- und ZrO₂-basierende Materialien berichtet wurde.⁶⁹⁾ Besonders attraktiv ist die Synthese von Pulvern mit wohldefinierten Teilchengrößen im Submikro- und Nanobereich. So wurde kürzlich über die Herstellung von nahezu monodispers vorliegenden SiO₂-Partikeln berichtet.⁷⁰⁾ Nach einer kovalenten Oberflächenfunktionalisierung verschwand die Koagulationstendenz, und durch Absenken der Ionenstärke konnten kolloidale Überkristalle aus SiO₂-Nanopartikeln mit 90 nm Durchmesser gebildet werden (Abbildung 8).

Auch im Grenzbereich zwischen Festkörper und Molekül sind beeindruckende Aktivitäten zu verzeichnen. Nanoröhren, Rohr-in-Rohr-Membranen und hochgeordnete Strukturen aus solchen Einheiten lassen auf neue Möglichkeiten für die Nanotechnologie hoffen, beispielsweise die Einkapselung von Wirkstoffen mit dem Ziel einer gezielten lokalen Dosierung, die molekulare Manipulation und die gezielte Kombination solcher Strukturen bei der Handhabung biologischer Objekte.⁷¹⁾ In einer Arbeit wurden elektrisch leitfähige mesoporöse Molybdänoxide mit ringförmigen Überstrukturen durch Templatsynthesen hergestellt.⁷²⁾ Die resultierenden Materialien weisen abhängig von den Reaktionsbedingungen verschiedene Formen und elektronische Eigenschaften auf.

Vanadiumoxid-Nanoröhren wurden durch Sol-Gel-Reaktion und daran anschließende hydrothermale Umsetzungen von Vanadium(V)-Alkoxid-Vorläufern mit langkettigen Alkylaminen des Typs $H_2N(CH_2)_nNH_2$ hergestellt.⁷³⁾ Die Röhren sind bis zu 15 nm lang bei Außendurchmessern von 15 bis 150 nm. Wie HRTEM-Aufnahmen zeigen, bestehen die Röhrenwände aus 2 bis 30 kristallinen Vanadiumoxidschichten mit eingelagerten Amin- oder Diaminmolekülen (Abbildung • 9). Nanoröhren von TiO_2 mit einer Länge von ca. 100 nm, einem Außendurchmesser von ca. 8 nm und einem Innendurchmesser von ca. 5 nm lassen sich aus TiO_2 (Rutil oder Anatas) in 5 – 10 M NaOH bei 110 °C mit anschließender Umsetzung in wässriger HCl herstellen.⁷⁴⁾ Nach HRTEM-Ergebnissen geht das kristalline Rohmaterial zunächst durch die alkalische Behandlung in ein amorphes Produkt über, bevor die kristallinen Nanoröhren in der salzsauren Lösung entstehen.

Durch Selbstorganisation gebildete, semipermeable Kapseln im Submikrometerbereich sind ein anderes Ergebnis der Erarbeitung von Nanostrukturierungsmethoden (anwendbar als Trägerpartikel bei funktionalen Aufpfropfungen).⁷⁵⁾ Auch über Erfahrungen mit der Selbstassoziation von C_{60} -Derivaten zu supramolekularen Nanostrukturen in Form von Nanostäben und Nanovesikeln als Weg zu Nanoröhren wurde berichtet.⁷⁶⁾

Die biomimetische Morphogenese von Fluorapatit-Gelatine-Kompositen ausgehend von einem hexagonalen Impfkristall von Fluorapatit wurde mit mikroskopischen Methoden detailliert untersucht.⁷⁷⁾ Die einzelnen Stadien der Morphogenese werden durch fraktales Wachstum bestimmt. Es existieren Parallelen zum Mechanismus des Knochenwachstums.

Bisher sind jedoch weitergehende Anwendungsmöglichkeiten der nano- und mesostrukturierten Materialien neben Katalyse, Ionenaustausch und Molekularsiebfunktionen noch nicht bekannt. Besonders Elektronen- und Ionentransport sowie magnetische und optische Eigenschaften in solchen Systemen müssen noch ausführlicher untersucht werden.

Ionenleitende Funktionsmaterialien

Wegen ihrer Bedeutung in Katalyse, Elektrochemie und Sensorik ist das Interesse an der großen Gruppe der oxidischen Materialien mit Perowskitstruktur oder Perowskit-ähnlicher Struktur ungebrochen. Mehrere Übersichtsarbeiten gehen auf den Zusammenhang zwischen Sauerstoff-ionenbeweglichkeit, Defektchemie und Kristallstruktur ein.^{78,79)}

Den Stand zu Bi_2O_3 -basierenden Festelektrolyten faßt ein Übersichtsartikel zusammen.⁸⁰⁾ Insbesondere zu den als BIMEVOX bezeichneten Mischoxiden $(Bi_2(Me,V)O_x)$ mit $Me = Co, Cu, Zn, Ni, Gd$) erschienen wieder zahlreiche Arbeiten. An Einkristallen der Zusammensetzung $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ wurde die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung im Sauerstoffteilgitter untersucht.⁸¹⁾ Viele Gruppen arbeiten derzeit an sauerstoffionenleitenden Lanthangallaten und abgeleiteten Systemen, die als Alternativen zu ZrO_2 -basierenden Festelektrolyten einsetzbar sind.⁸²⁾ Es ist allerdings noch nicht ganz geklärt, wie die Stabilität dieser Materialien unter reduzierenden Bedingungen einzuschätzen ist und inwieweit der hohe Galliumpreis Grenzen für derartige Anwendungen setzen wird.⁸³⁾

Ein Problem keramischer Festelektrolyte ist die blockierende Wirkung von Korngrenzen und Ausscheidungen an den Korngrenzen, die zu erhöhtem Innenwiderstand führt. Offensichtlich ist das Variieren der Dotierungselemente ein Ausweg, wie für das La_2O_3 - CeO_2 -System gezeigt.⁸⁴⁾ Über Struktur und Zusammensetzung von Korngrenzen in elektrisch leitenden Keramiken berichtet eine Übersichtsarbeit anhand zahlreicher Beispiele.⁸⁵⁾

Der Einsatz nanokristalliner Funktionskeramiken oder entsprechender Vorstufen hat weiter an Bedeutung gewonnen. Niedrige Sintertemperaturen, dadurch verringerte Tendenz zu sekundäre Reaktionen an Grenzflächen und verbesserte elektrische Leitfähigkeit sind die wesentlichen Vorteile.⁸⁶⁾ Deutlich niedrigere Aktivierungsenergien wurden für die chemische Diffusion in nanokristallinem $Pr_{0,7}Ce_{0,3}O_{2-x}$ nachgewiesen, was mit der erhöhten Grenzflächendichte im Material zwanglos begründbar ist.⁸⁷⁾

Die Lithiumionenleitung hat wegen des Booms für tragbare elektronische Geräte viel Beachtung gefunden. In einem umfassenden Überblick werden der aktuelle Stand der Forschung und neueste Entwicklungen beschrieben.⁸⁸⁾ Neue und verbesserte Anodenmaterialien mit hoher Kapazität und Zyklisierbarkeit sind ein wesentliches Ziel im Zusammenhang mit erhöhter Betriebssicherheit. Auch Thioborate weisen gute Lithiumionenleitfähigkeiten mit niedrigen Aktivierungsenergien auf, wie Festkörper-NMR-Messungen an $Li_{4-2x}Sr_{2+x}B_{10}S_{10}$ (mit x nahe 0,27) ergaben.⁸⁹⁾

Bis vor kurzem wurde nicht angenommen, daß dreiwertige Ionen nennenswert zum Ladungstransport beitragen. Mittlerweile liegen für Oxide, die von WO_3 oder MoO_3 abgeleitet sind, deutliche experimentelle Hinweise auf die Ionenbeweglichkeit dreiwertiger Ionen vor, einschließlich der Elektrolyse dreiwertiger Ionen.⁹⁰⁾

Arbeiten an den supraleitenden Oxiden enthüllen ständig weitere Details ihrer Defekteigenschaften. So wurde an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ die Einlagerung von Wasser unterhalb 200°C als komplexe Mehrschrittreaktion unter Bildung von Scherstrukturen charakterisiert.⁹¹⁾ Eine elektrochemisch induzierte reversible Einlagerung von Protonen wurde kürzlich auch an LiNiO_2 -Elektroden im Kontakt mit wässrigen Elektrolyten nachgewiesen.⁹²⁾

Ein Problem vieler Protonen-leitender Oxide, die als Festkörperelektrolyte für Sensoren und Brennstoffzellen im mittleren Temperaturbereich von 400°C bis 800°C einsetzbar sind, ist die oft unzureichende Stabilität gegenüber H_2O und CO_2 . Neuere Untersuchungen zeigen, daß Acceptor-dotiertes BaZrO_3 und $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ offensichtlich als Protonenleiter mit ausreichender Stabilität einsetzbar sind.^{93,94)} Diffusion und Leitfähigkeit von Protonen in NaOH wurden erstmals gründlich untersucht.⁹⁵⁾ Es wurden recht hohe Diffusionskoeffizienten der Protonen bei einem überraschend hohen Haven-Verhältnis nachgewiesen. Dies deutet auf einen hochkorrelierten Protonentransport hin.

Auch im Bereich der Protonenleiter setzt man verstärkt auf Kompositmaterialien. Anorganisch-organische SiO_2 /Polyethylenoxid-Kompositmaterialien mit eingelagerten Tensiden wurden über Sol-Gel-Verfahren aus geeigneten Vorstufen erzeugt.⁹⁶⁾ Sie weisen eine vielversprechende Stabilität und Protonenleitfähigkeit auf. Protonenleitung in Kompositmaterialien auf der Basis von Polyphosphaten oder mit Phosphorsäure getränkten Phosphat-Polyelektrolyten wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls analysiert.^{97,98)}

Defektchemie und Kinetik

Mechanistische Details der Ionenbewegung in Kristallen finden weiterhin großes Interesse. So hat man mittlerweile für kristalline Phosphate und Sulfate wie $\alpha\text{-Na}_3\text{PO}_4$ detaillierte Modelle zur kooperativen Wirkung der lokalen Anionenrotation und -schwingung auf den Kationentransport entwickelt.⁹⁹⁾ Grundlage sind Ergebnisse aus frequenzabhängiger Leitfähigkeit und quasielastischer Neutronenstreuung. Verstärkt bemüht man sich auch um die Aufklärung der Ionendynamik in Ionenleitenden Gläsern. Mit der Messung mechanischer Verlustspektren liegt offensichtlich ein Zugang zu Details des Mischkalieffekts in Gläsern vor, bei dem die Beweglichkeit der Alkalimetallionen durch die Anwesenheit einer zweiten Alkalimetallkationspezies negativ beeinflusst wird.¹⁰⁰⁾

Starkes Interesse richtet sich wegen der interessanten magnetischen Eigenschaften unter anderem auch auf die vom LaMnO_3 abgeleiteten, partiell mit Calcium und Strontium substituierten Manganite.¹⁰¹⁾ In einer Arbeit werden Veränderungen der Defekteigenschaften und des magnetischen Verhaltens in mechanochemisch behandelten Zinkferriten mit Mössbauer-Spektroskopie und Elektronenmikroskopie untersucht.¹⁰²⁾

In einem interessanten Experiment wurde die Strukturbildung bei der spannungsinduzierten reduktiven Schwärzung von stabilisiertem ZrO_2 weitab vom Gleichgewicht untersucht. Die Autoren zeigen, daß eine innere, elektrochemisch induzierte und Diffusions-gekoppelte Reaktion selbst in homogenen Einkristallen morphologische Instabilitäten und Strukturbildung ergeben kann.¹⁰³⁾

EXAFS eignet sich zur Untersuchung lokaler Defekteigenschaften. So wurde die Kationen-Umgebung in Fe-dotiertem MgO in situ bei hohen Temperaturen und als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks analysiert.¹⁰⁴⁾ Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ist weiterhin eine der wichtigsten Methoden bei der Aufklärung lokaler Umgebungen und Bindungszustände in Gläsern, wie ein Übersichtsartikel am Beispiel der Phosphorchalkogenid-Gläser dokumentiert.¹⁰⁵⁾

Die Elektrodenkinetik am Prototyp-Elektrodensystem Pt/ZrO_2 ist zwar schon häufig untersucht worden, trotzdem gibt es immer wieder ergänzende Ergebnisse. In einer besonders umfassenden Analyse aus Experiment und Modell wurde eine detaillierte Deutung der Kinetik der Sauerstoffelektrodenreaktion gegeben.¹⁰⁶⁾

Auch in der Meßtechnik geht die Entwicklung weiter. Im Gefolge des Trends zur gezielten Erfassung lokaler Eigenschaften wurde über Fortschritte in der lokalen Leitfähigkeitsmessung an festen Ionen- und gemischten Leitern berichtet (Abbildung • 10).¹⁰⁷⁾ Ortsaufgelöste Leitfähigkeitsmessungen gewinnen mit zunehmender Kontrolle der Mikrostruktur in der Batterie- und Sensorentwicklung an Bedeutung, wie ein Übersichtsartikel belegt.¹⁰⁸⁾

Jürgen Köhler, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, E-Mail: ga-drj@t-online.de

Hans-Dieter Wiemhöfer, Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster, E-Mail: hdw@uni-muenster.de

- 1) U. Schwarz, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 4085.
- 2) U. Schwarz, K. Syassen, A. Grzechnik, M. Hanfland, Solid State Commun. 1999, 112, 319.
- 3) U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 2711.
- 4) M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 1197.
- 5) U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, S. Lidin, Angew. Chem. 1999, 111, 2155.
- 6) E. Biehl, H.-J. Deiseroth, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1073.
- 7) U. Häussermann, P. Viklund, C. Svensson, S. Eriksson, P. Berastegui, S. Lidin, Angew. Chem. 1999, 111, 580.
- 8) A. T. Nientiedt, W. Jeitschko, J. Solid State Chem. 1999, 142, 266.
- 9) T. F. Fässler, R. Hoffmann, Angew. Chem. 1999, 111, 526.
- 10) T. F. Fässler, U. Schütz, Inorg. Chem. 1999, 8, 1866.
- 11) R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, G. A. Landrum, R. Dronskowski, B. Künnen, G. Kotzyba, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 789.
- 12) D. P. Huang, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 1999, 2, 316.
- 13) A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 201.
- 14) A. Pfitzner, S. Reiser, Inorg. Chem. 1999, 11, 2451.
- 15) S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, Nature 1999, 401, 55.
- 16) M. M. Olmstead, K. Maitra, A. L. Balch, Angew. Chem. 1999, 111, 243.
- 17) R. Schmidt, B. G. Müller Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 605.
- 18) M. Roos, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1839.
- 19) H. Müller-Bunz, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1377.
- 20) D. Trinschek, M. Jansen, Angew. Chem. 1999, 111, 234.
- 21) P. Gómez-Romero, E. M. Tejada-Rosales, M. R. Palacín, Angew. Chem. 1999, 111, 544.
- 22) H. Haas, M. Jansen, Angew. Chem. 1999, 111, 2033.
- 23) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1435.
- 24) G. Serghiou, G. Miehe, O. Tschäuner, A. Zerr, R. Boehler, J. Chem. Phys. 1999, 111, 4659.
- 25) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, Nature 1999, 400, 340.
- 26) M. Vlassov, M. R. Palacín, D. Beltrán-Porter, J. Oró-Solé, E. Canadell, P. Alemany, A. Fuertes, Inorg. Chem. 1999, 20, 4530.
- 27) S. Ya. Istomin, J. Köhler, A. Simon, Phys. C 1999, 319, 219.
- 28) W. Kockelmann, U. Ruschewitz, Angew. Chem. 1999, 111, 3697.
- 29) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, Angew. Chem. 1998, 110, 3619.
- 30) O. Öckler, V. Duppel, H.-J. Mattausch, A. Simon, Inorg. Chem. 1999, 8, 1767.
- 31) F. E. Rohrer, R. Nesper, J. Solid State Chem. 1999, 142, 187.
- 32) F. E. Rohrer, R. Nesper, J. Solid State Chem. 1999, 142, 192.
- 33) H. Hillebrecht, M. Ade, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 572.
- 34) E. V. Anokhina, M. W. Essig, C. S. Day, A. Lachgar, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6827.
- 35) B. Harbrecht, A. Ritter, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 178.
- 36) S. Picard, M. Potel, P. Gougeon, Angew. Chem. 1999, 111, 2148.
- 37) H. Kleinke, E. W. Finckh, W. Tremel, Angew. Chem. 1999, 38, 2189.
- 38) M. Machida, J. Yabunaka, T. Kijima, Chem. Commun. 1999, 19, 1939.
- 39) T. A. Kodenkandath, J. N. Lalena, W. L. Zhou, E. E. Carpenter, C. Sangregorio, A. U. Falster, W. B. Simmons, C. J. O'Connor, J. B. Wiley, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10743.
- 40) P. Adler, U. Schwarz, K. Syassen, G. K. Rozenberg, G. Yu. Machavariani, A. P. Milner, M. P. Pasternak, M. Hanfland, Phys. Rev. B 1999, 60, 4609.
- 41) C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Sheshadri, A. Simon, J. Solid State Chem. 1999, 147, 19.
- 42) M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison, K. Shibata, A. Yamamoto, G. Chapuis, J. Solid State Chem. 1999, 146, 355.
- 43) J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Morré, C. Geibel, H.-G. Krane, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 3633.
- 44) J. M. Zuo, M. Kim, M. o'Keefe, J. C. H. Spence, Nature 1999, 401, 49.
- 45) P. Behrens, S. Alßmann, U. Bilow, C. Linke, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 111.
- 46) H. Kohlmann, F. Gingl, T. Hansen, K. Yvon, Angew. Chem. 1999, 111, 2145.
- 47) R. Ramlau, R. E. McCarley, A. Simon, J. Solid State Chem. 1999, 142, 89.
- 48) www.nobel.se/announcement-99/chemistry99.html
- 49) J. Ullrich, R. Moshhammer, R. Dörner, Phys. Blätter 1998, 54, 140.
- 50) Januarheft des J. Mater. Chem. 1999, 9, 1ff.
- 51) D. S. Kim, E. Kroke, R. Riedel, A. O. Gabriel, S. C. Shim, Appl. Organomet. Chem. 1999, 13, 495.
- 52) R. Rovai, C. W. Lehmann, J. S. Bradley, Angew. Chem. 1999, 111, 2073.
- 53) R. Waser, J. Eur. Ceram. Soc. 1999, 19, 655.
- 54) K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, Angew. Chem. 1999, 111, 3070.
- 55) C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, Angew. Chem. 1999, 111, 2971.
- 56) P. Cong R. D. Doolen, Q. Fam, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, Angew. Chem. 1999, 111, 508.
- 57) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, Angew. Chem. 1999, 111, 3466.
- 58) U. Ciesla, F. Schüth, Mikroporous and Mesoporous Mat. 1999, 27, 131.
- 59) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, Angew. Chem. 1999, 38, 58.
- 60) S. Cheng, Catal. Today 1999, 49, 303.
- 61) R. Mokaya, Angew. Chem. 1999, 111, 3079.
- 62) S. Shimizu, H. Hamada, Angew. Chem. 1999, 111, 2891.
- 63) A. Seidel, J. Loos, B. Boddenberg, J. Mater. Chem. 1999, 9, 2495.
- 64) D. Hagrman, P. J. Hagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. 1999, 111, 3359.
- 65) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, Angew. Chem. 1999, 111, 1932.

- 66) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2712.
- 67) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* 1999, 402, 276.
- 68) G. Alberti, E. Brunet, C. Dionigi, O. Juanes, M. J. de la Plata, J. C. Rodriguez-Ubis, R. Vivani, *Angew. Chem.* 1999, 111, 3548.
- 69) F. Schüth, U. Ciesla, S. Schacht, M. Thieme, Q. Huo, G. Stucky, *Mat. Res. Bull.* 1999, 34, 483.
- 70) C. Beck, W. Härtl, R. Hempelmann, *Angew. Chem.* 1999, 111, 1380.
- 71) F. T. Edelman, *Angew. Chem.* 1999, 111, 1473.
- 72) D. M. Antonelli, M. Trudeau, *Angew. Chem.* 1999, 111, 1555.
- 73) F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8324.
- 74) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advanced Materials* 1999, 11, 1307.
- 75) D. E. Bergbreiter, *Angew. Chem.* 1999, 111, 3044.
- 76) A. M. Cassell, C. L. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2565.
- 77) S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 1643.
- 78) H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 1999, 122, 1.
- 79) H. Ullmann, N. Trofimenko, A. Naoumidis, D. Stöver, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 791.
- 80) N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 1801.
- 81) P. Kurek, P. Pongratz, M. W. Breiter, *Solid State Ionics* 1999, 113-115, 615.
- 82) H. Ullmann, N. Trofimenko, *Solid State Ionics* 1999, 118, 215.
- 83) K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokogawa, *Solid State Ionics* 1999, 118, 1999.
- 84) H. J. Lang, K. Kunstler, G. Tomandl, *Solid State Ionics* 1999, 119, 127.
- 85) F. Ernst, O. Kienzle, M. Rühle, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 665.
- 86) P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hahn, *Solid State Ionics* 1999, 118, 331.
- 87) P. Knauth, H. L. Tuller, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 831.
- 88) M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* 1999, 45, 31.
- 89) R. Bertermann, W. Müller-Warmuth, C. Jansen, F. Hiltmann, B. Krebs, *Solid State Ionics* 1999, 117, 245.
- 90) J. Köhler, N. Imanaka, G. Adachi, *Z. anorg. allg. Chem.* 1999, 625, 1890.
- 91) W. Günther, R. Schöllhorn, M. Epple, H. Siegle, C. Thomsen, *Phil. Mag.* 1999, 79, 449.
- 92) M. M. Rao, M. Jayalakshmi, O. Schäf, U. Guth, H. Wulff, F. Scholz, *J. Solid. State Electrochem.* 1999, 4, 17.
- 93) K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* 1999, 125, 285.
- 94) K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* 1999, 125, 355.
- 95) M. Spaeth, K. D. Kreuer, J. Maier, C. Cramer, *J. Sol. State Chem.* 1999, 148, 169.
- 96) I. Honma, S. Hirakawa, K. Yamada, J. M. Bae, *Solid State Ionics* 1999, 118, 29.
- 97) M. Cappadonia, O. Niemzig, U. Stimming, *Solid State Ionics* 1999, 125, 333.
- 98) A. Bozkurt, M. Ise, K. D. Kreuer, W. H. Meyer, G. Wegner, *Solid State Ionics* 1999, 125, 225.
- 99) D. Wilmer, K. Funke, M. Witschas, R. D. Banhatti, M. Jansen, G. Korus, J. Fitter, R. E. Lechner, *Physica B* 1999, 266, 60.
- 100) B. Roling, A. Happe, M. D. Ingram, K. Funke, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4122.
- 101) C. Mitze, C. Osthover, F. Voges, U. Hasenkox, R. Waser, R. R. Arons, *Solid State Comm.* 1999, 109, 189.
- 102) V. Sepelak, S. Wissmann, K. D. Becker, *J. Magn. Magn. Mat.* 1999, 203, 135.
- 103) J. Janek, C. Korte, *Solid State Ionics* 1999, 116, 181.
- 104) N. Hilbrandt, M. Martin, *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 4797.
- 105) P. F. Mutolo, M. Witschas, G. Regelsky, J. Guenne, H. Eckert, *J. Non-Crystalline Solids* 1999, 257, 63.
- 106) A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* 1999, 117, 187 und 203.
- 107) S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 797.
- 108) M. Nishizawa, I. Uchida, *Electrochim. Acta* 1999, 44, 3629.

Abb. 1. **Projektion der Kristallstruktur von Rb-VI (isotyp mit Cs-V und Si-VI).**

Abb. 2. **Projektion der Kristallstruktur von Ag₂Cu₂O₃.**

Abb. 3. **Projektionen der Kristallstrukturen von a) LiAgC₂, b) KAgC₂ und c) CsAgC₂.**

Abb. 4. **a) Fermi-Fläche und b) Energie-Isflächen von Gd₂. Farbskala für die Geschwindigkeiten v der Elektronen: von blau nach rot zunehmende Geschwindigkeit.**

Abb. 5. **a) Schematische Darstellung eines 16fach Parallelreaktors zur Präparation und Untersuchung von Materialbibliotheken in der Katalyseforschung. b) Ergebnisse eines Parallelen Tests von unterschiedlich vorbehandelten Au/Co₃O₄-Katalysatoren anhand der CO-Oxidation (y = Ausbeute an CO₂).⁵⁵⁾**

Abb. 6. **Anorganisch-organische Hybridstruktur aus einem über H-Brücken verknüpften Netzwerk. Zusätzlich dargestellt sind in die großen quadratischen Hohlräume eingelagerte Gastmoleküle.⁶⁵⁾**

Abb. 7. **Schematische Darstellung der reversiblen Änderung des Schichtabstands in γ-Zirconiumphosphat, das mit Diethylenglycol-Einheiten verstreut ist. Die pH-abhängige Änderung ist mit der Einlagerung oder Entfernung von Methylamin und zusätzlichem Wasser verbunden.**

Abb. 8. **TEM-Aufnahmen von zwei unterschiedlichen Präparaten monodisperser oberflächenfunktionalisierter SiO₂-Partikel. In Probe C (rechte Bildhälfte) ist deutlich die Tendenz zur Bildung von Überkristallen erkennbar.⁷⁰⁾**

Abb. 9. **HRTEM-Aufnahme von Vanadiumoxid-Nanoröhren.**

Abb. 10. **a) Leitfähigkeitsprofil eines elektrochemisch bei 500 K polarisierten Fe-dotierten SrTiO₃-Polykristalls. Deutlich erkennbar der Leitfähigkeitsgradient in der Nähe der Anode sowie die Defektanreicherung in der Nachbarschaft der Korngrenzen. b) REM-Photo des untersuchten Probenbereichs mit dem aufgebracht Mikrokontaktraster.**