

Festkörperchemie 2000

Der Trend zur Synthese neuer Feststoffe ist ungebrochen. Daneben werden bereits bekannte Verbindungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften eingehender charakterisiert, insbesondere, wenn diese Verbindungen Anwendungspotential haben. Aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit wird dies hauptsächlich Oxiden und Nitriden zugesprochen.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

Elemente und intermetallische Verbindungen, Cluster

In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen gelang es, für das „einfache“ Metall Lithium zwei Hochdruckmodifikationen nachzuweisen.¹⁾ Mit Beugungsmethoden konnte eine rhomboedrische und eine kubisch-innenzentrierte Modifikation detektiert werden. Dieser Strukturtyp (*cI16*) wurde bisher bei Elementen noch nicht beobachtet (Abbildung 1). Rechnungen ergeben einen halbmetallischen Charakter für diese Modifikation.

Die Frage, warum Calcium nicht supraleitend wird, obwohl der Verlauf der Bänder am Fermi-Niveau dies erwarten lässt, wird durch eine sehr detaillierte Rechnung geklärt.²⁾ Zwei Gründe werden aufgeführt: Die bisherigen Rechnungen ergaben zu flache Bänder am Fermi-Niveau, und – wie schon früher angeführt – die Elektron-Phonon-Kopplung ist zu schwach, um eine Bildung von Elektronenpaaren zu bewirken. SrSn_3 ist eine supraleitende Legierung mit einer Sprungtemperatur von 5,3 K.³⁾ Die Kristallstruktur dieses Supraleiters ist eine Substitutionsvariante einer dichten Kugelpackung.

Eine wesentlich komplexere Phase ist $\text{Ga}_3\text{Pd}_{13}$, das ebenfalls durch chemischen Transport erhalten wird.⁴⁾ Die Kristallstruktur lässt sich als niedersymmetrische Ordnungsvariante vom Cu-Typ beschreiben. Das Erdmetall bildet in $\text{Ca}[\text{TIn}_4]$ ($T = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}$) verzerrte, indiumzentrierte Würfel aus, die denen in elementarem Indium ähneln.⁵⁾ Netze von Antimonatomen neben kondensierten MSb_6 -Oktaedern und komplexeren Baugruppen liegen in $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ vor.⁶⁾ Die Struktur dieser metallischen Verbindung wird durch starke Sb-Sb-Bindungen stabilisiert. Eine Übersicht über Strukturen und Bindungsverhältnisse in intermetallischen Verbindungen des Antimons zeigt, dass die dort auftretenden nichtklassischen elektronenreichen Netze mit dem Begriff der Hypervalenz erklärt werden können.⁷⁾ Der Ansatz der Mehr-Elektronen-Mehr-Zentren-Bindung ermöglicht das Verständnis einer Vielzahl von Strukturtypen und der Beziehungen zwischen diesen Strukturen durch Änderungen der Elektronenbilanz. Je nach Anzahl von Elektronen pro Atom in solchen ausgedehnten Strukturen sind systematische Verzerrungen zu erwarten, wie sie tatsächlich auch in TlTe und in PrTe_2 gefunden werden.^{8,9)}

Wesentlich klarer ist die Bindungssituation in KTL. Aufgrund der hohen Kompressibilität lässt sich die Normaldruckmodifikation, in der isolierte Tl_6^{6-} -Oktaeder auftreten, unter Druck in eine Modifikation vom NaTl-Typ überführen.¹⁰⁾ Die erste binäre Verbindung eines Erdmetalls mit nackten pentagonal-bipyramidalen Baugruppen ist K_{10}Tl_7 .¹¹⁾ Die Tl_7 -Bipyramiden sind axial gestaucht. K_{10}Tl_7 ist Pauli-paramagnetisch und die drei überschüssigen Elektronen sind nach Extended-Hückel-Rechnungen delokalisiert.

Ein partieller Doppelbindungcharakter wird für die planaren Siliciumketten oder Kettenbruchstücke in $\text{Ba}_{n+1}(\text{Mg},\text{Li})_{2n}\text{Si}_{2(n+1)}$ nachgewiesen.¹²⁾ In Übereinstimmung mit einer partiellen formalen Ladung pro Si-Atom von ca. $-2,1$ in einem $[\text{Si}_6^{12,65-}]$ -Fragment und von ca. $-1,55$ in einer unendlichen Kette $1[\text{Si}_4^{6,2-}]$ sind die Bindungslängen $d(\text{Si-Si})$ deutlich kürzer als die einer Einfachbindung. Bei 8 K wird das Clathrat $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ supraleitend.¹³⁾ Diese Verbindung lässt sich aus den Elementen durch Umsetzung bei hohem Druck und hoher Temperatur herstellen.

Ein dreidimensionales Netzwerk von Tetraedern aus Goldatomen liegt in $\text{K}_4\text{Au}_8\text{Ga}$ vor. Dabei ist ein Viertel der Tetraeder von Gallium zentriert. Die Kristallstruktur kann als Auffüllungsvariante des MgCu_2 -Typs beschrieben werden.¹⁴⁾ Der erste Vertreter einer neuen Klasse von Metallcluster-Fluoriden ist das zartgelbe $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$.¹⁵⁾ Darin liegen oktaedrische $[\text{PtIn}_6]^{10+}$ -Cluster (Abbildung 2) neben $[\text{InF}_6]$ -Oktaedern vor. Die Abstände $d(\text{Pt-In})$ innerhalb des Clusters sind mit 2,54 Å ca. 0,1 Å kürzer als in intermetallischen Phasen mit sechsfach koordiniertem Pt. Die Cluster-Salze $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{MI}_{12}$ mit $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ enthalten $[\text{Bi}_6\text{Si}_2]$ - und $[\text{MBi}_6\text{I}_{12}]$ -Baugruppen in einer CsCl-analogen Anordnung.¹⁶⁾ Wie in $\text{PtIn}_7\text{F}_{13}$ liegen auch hier Übergangsmetall-zentrierte oktaedrische Cluster vor. Daneben findet man $[\text{Bi}_8\text{Si}_2]$ -Polyeder in Form von quadratischen Antiprismen, deren Quadratflächen von Si-Atomen überdacht sind (Abbildung 3).

Trotz der kompliziert anmutenden Zusammensetzung handelt es sich bei $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{24}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ um eine Verbindung mit einer hochsymmetrischen Struktur.¹⁷⁾ Darin liegen mit $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]$ Clustereinheiten vor, die dem seltenen $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Typ mit einem interstitiellen Atom zugerechnet werden. Als $\text{RuSn}_6[(\text{Al}_{1/3-x}\text{Si}_{3x/4})\text{O}_4]_2$ entpuppt sich die bisher nur unter extremen Schwierigkeiten herzustellende Verbindung RuSn_3O_4 .¹⁸⁾ In dieser Verbindung liegen neben oktaedrischen RuSn_6 -Baugruppen sowohl zentrierte als auch nicht zentrierte Tetraeder von Sauerstoff vor; die Position der Tetraederzentren ist statistisch zu maximal 33% besetzt.

Carbide und Boride

Lineare Ketten von Boratomen liegen in LiB_x vor.¹⁹⁾ Die Zusammensetzung dieser Verbindung variiert im Bereich $0,82 < x < 1,0$, womit für die borreichste Phase jedes Boratom eine negative Ladung trägt und die Ketten damit isoelektronisch zu Polyin- oder Polycumulen-Ketten sind. Die Kristallstruktur konnte aus Pulverdaten bestimmt und verfeinert werden. Damit sind die Strukturen der Verbindungen Li_3B_4 und Li_7B_6 mit ungewöhnlichen Bor-Teilstrukturen korrigiert. Eine weitere Korrektur älterer Ergebnisse gelang mit der Aufklärung der Struktur von Na_2B_{29} , das bisher als NaB_{15} beschrieben wurde.²⁰⁾ Interessanterweise ist eine interstitielle Borlage nicht besetzt, was zu einer Symmetrierniedrigung und dem Auftreten von zwei unterschiedlichen Na-Positionen führt. Wie im Fall von LiB_x waren auch für das borreiche Borid Na_2B_{29} Röntgen- und Neutronenpulverdaten die experimentelle Grundlage für die Strukturaufklärung.

Die ersten Bor-Kohlenstoff-Verbindungen der Alkalimetalle sind NaB_3C und KB_3C .²¹⁾ Sie kristallisieren isotyp zu CaB_6 , ohne dass eine Ordnung der Bor- und Kohlenstoffatome nachgewiesen werden kann. Bisher nicht beschriebene Bänder aus leicht verzerrten Quadraten von Bor-Atomen mit $d(\text{B-B}) = 2,00 \text{ \AA}$ und Säulen flächenverknüpfter Prismen $[\text{BO}_6]$ bilden in den Verbindungen MgOs_3B_4 und ScOs_3B_4 eine Kanalstruktur aus, in die Mg- bzw. Sc-Atome eingelagert sind.²²⁾ Lineare Ketten $1[\text{Au}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$, die als einfache Stabpackungen angeordnet sind und durch Alkalimetallkationen separiert werden, liegen in den Alkalimetall-Gold-Acetylidene MAuC_2 ($\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$) vor.²³⁾

Nitride

Nitride gewinnen weiter an Interesse, und die präparativen Methoden zu ihrer Herstellung sind inzwischen auf einem hohen Niveau angelangt. Insbesondere bei den amorphen Keramiken besteht noch Klärungsbedarf hinsichtlich der mittlereichweitigen Ordnung ($2 - 5 \text{ \AA}$). Für amorphes $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ kann NMR-spektroskopisch mit Doppelresonanzverfahren gezeigt werden, dass sich bor- und siliciumreiche Inseln ausbilden.²⁴⁾ Plausibel ist dieser Befund aufgrund der unterschiedlichen Ammonolysegeschwindigkeiten der BCl_2 - und SiCl_3 -Fragmente der Vorstufe Trichlorsilylaminodichlorboran.

Als Materialien mit einer Härte ähnlich wie der von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ könnten auch $\text{Sr}_3\text{Ln}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) und $\text{Sr}_{10}\text{Sm}_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}\text{N}_{54}$ interessant werden.^{25,26)} Im Gegensatz zu den Si-B-N-Keramiken sind in diesen Festkörpern sowohl Si/Al als auch O/N in der Kristallstruktur geordnet. Auch im Oxonitridosilicatoxid $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_4]\text{O}$ sind die Anionen geordnet. In diesem Festkörper werden komplexe Kationen $[\text{Ce}_4\text{O}]^{10+}$ von hyperbolisch gewellten Schichten $[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_4]^{10-}$ aus SiON_3 -Tetraedern umhüllt.²⁷⁾ Die Struktur lässt sich, auch ästhetisch ansprechend, mit Hilfe von periodischen Knotenflächen gut darstellen (Abbildung 4). Europium-dotiertes $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ zeigt Fluoreszenz bei etwa 600 nm und eine langanhaltende Emission ($> 15 \text{ min}$) im selben Wellenzahlbereich.²⁸⁾ Der Grund dafür sind vermutlich Stickstoffdefektstellen im Festkörper.

Unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen lassen sich Metallnitridhalogenide der Zusammensetzung MNX von der α -Form (FeOCl-Typ) in die β -Form (SmSI-Typ) überführen.²⁹⁾ Durch die Druckbehandlung sind für alle Kombinationen MNX ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die β -Modifikationen zugänglich. Im System Ca-Ge-N liegen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, neben den bekannten Verbindungen CaGeN_2 und Ca_3GeN , Festkörper mit gewinkelten GeN_2^{2+} -Einheiten (in Ca_2GeN_2), mit isolierten GeN_4^{8-} -Tetraedern (Ca_4GeN_4) und zu unendlichen Ketten $1[\text{GeN}_2\text{N}_{2/2}^{5-}]$ kondensierten Tetraedern ($\text{Ca}_5\text{Ge}_2\text{N}_6$) vor.³⁰⁾ Die neuen Nitride sind in flüssigem Natrium als Reaktionsmedium zugänglich. Diese Calciumverbindungen zeigen deutliche strukturelle Unterschiede zu den schwereren Homologen mit Sr und Ba. Die Kombination einer Reihe von Untersuchungsmethoden zeigt, dass das erste Lithiumnitridorhenat die Zusammensetzung Li_3ReN_4 hat, d.h. es handelt sich um ein Rhenat(VII).³¹⁾ Diese hellbeige Verbindung kristallisiert in einer geordneten Defektvariante vom Antifluorit-Typ.

Oxide

Die Reihe der binären Alkalimetalloxide wird um eine Verbindung erweitert. Trotz der abnehmenden Beständigkeit von CsO_3 zu KO_3 gelingt es – ausgehend von CsO_3 – durch Ionenaustausch in flüssigem Ammoniak, reines NaO_3 herzustellen und zu charakterisieren.³²⁾ Die Bindungslängen $d(\text{O-O}) = 1,353 \text{ \AA}$ sind die längsten bisher in ionischen Ozoniden beobachteten. Gleichzeitig ist der Bindungswinkel mit 113° der kleinste. NaO_3 kristallisiert isotyp mit NaNO_2 , und im Gegensatz zu den Ozoniden der schweren Alkalimetalle liegt in NaO_3 ein magnetisch stark gekoppeltes System vor.

Eine Ordnungsvariante eines $A^{[5]}B^{[5]}$ -Strukturtyps liegt für Li_4SeO_5 vor.³³⁾ In der Kristallstruktur (Abbildung 5) dieser Verbindung sind alle Ionen trigonal-bipyramidal umgeben. Die SeO_3^{4-} -Polyeder zeigen nur geringe Winkelabweichungen gegenüber den Werten für eine ideale trigonale Bipyramide, während die Polyeder um Lithium relativ stark verzerrt sind. Durch Festkörperreaktion von Na_2O und Na_2SeO_4 (1:2) entsteht $Na_6Se_2O_9$, das die bisher unbekanntes oktaedrischen Anionen $[SeO_6]^{6-}$ neben Tetraoxoselenat(VI)-Ionen enthält.³⁴⁾ Die hochgeladenen Hexaoxoselenat(VI)-Ionen werden durch Na^+ über den Oktaederflächen und den Ecken stabilisiert. Die nahezu O_h symmetrischen $[SeO_6]^{6-}$ -Ionen sind durch Bindungslängen $d(Se-O)$ von 1,81 – 1,84 Å charakterisiert. Wird dagegen Na_2O und Na_2SeO_4 (1:1) unter einem Druck von mindestens 2,5 GPa umgesetzt, so entsteht das Oxoselenat Na_4SeO_5 .³⁴⁾ Anders als in Li_4SeO_5 ist Selen hier nicht trigonal-bipyramidal, sondern quadratisch-pyramidal von Sauerstoff umgeben. Drei interpenetrierende Netze Ag-O-Hg (10,3) liegen im ersten Silbermercurat, Ag_2HgO_2 , vor.³⁵⁾ Darin sind sowohl Silber als auch Quecksilber zweifach von Sauerstoff koordiniert. Die Synthese gelingt unter einem Sauerstoffdruck von 150 MPa bei 3108°C.

Weitaus komplexer sind die Baugruppen, aus denen die Struktur von $[Co(NH_3)_6]_2[Be_4O(CO_3)_6] \cdot 10 H_2O$ besteht.³⁶⁾ So liegen darin komplexe Anionen $[Be_4O(CO_3)_6]^{6-}$ vor, deren Aufbau dem der neutralen Moleküle Be_4OX_6 (mit $X = OAc^-, NO_3^-$) entspricht. Im Zentrum des Komplexes ist Sauerstoff tetraedrisch von vier Berylliumatomen umgeben, die wiederum von jeweils vier Sauerstoffatomen koordiniert werden. Dabei fungieren die CO_3^{2-} -Anionen als zweizählige Liganden, die die Kanten des zentralen $[OBe_4]$ -Tetraeders überbrücken. Die Anionenteilstruktur von $Rb_2Co_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ besteht aus $1[B_4P_6O_{24}(OH)_2]^{8-}$ -Tetraeder-Schichtverbänden, die Dreier- und Neuner-Ringe enthalten.³⁷⁾ Cobalt bildet trimere Einheiten von $[CoO_6]$ - und $[CoO_4(H_2O)_2]$ -Oktaedern aus. Diese Baugruppen formen eine komplexe Kanalstruktur, und Rubidium ist in diesen Kanälen auf drei Positionen fehlgeordnet.

SeO_3 -Einheiten als mehrzählige Liganden findet man in Seltenerdfluoridselenaten(IV) der Zusammensetzung $Gd_3(SeO_3)_4F$ und $LaFSeO_3$.^{38,39)} So fungiert in $Gd_3(SeO_3)_4F$ ein SeO_3^{2-} -Ion als μ_3 -Ligand über einem „Dreiring“ von Gadolinium, ohne dass jedoch bindende Wechselwirkungen zwischen den Gadoliniumionen auftreten. In $LaFSeO_3$ sind die SeO_3^{2-} -Einheiten entweder ein- oder zweizählige Liganden.

Ein schönes Beispiel für die stereochemische Äquivalenz von an dreiwertigen Phosphor gebundenen H-Atomen und freien Elektronenpaaren sind die beiden Verbindungen $Sr(H_2PO_3)_2$ und $Sr(HSeO_3)_2$.⁴⁰⁾ Sie sind bis auf das P-gebundene H-Atom isotyp. Die Ausrichtung der P-H-Bindung entspricht derjenigen, die für das freie Elektronenpaar des Selen in der SeO_3^{2-} -Gruppe anzunehmen ist. Obwohl die Bindungslängen $d(P-O)$ um ca. 10 % kürzer sind als $d(Se-O)$, findet man für $Sr(H_2PO_3)_2$ ein etwas größeres Volumen der Elementarzelle als für $Sr(HSeO_3)_2$. Der Grund dafür sind abstoßende Wechselwirkungen P...H und H...H.

Ein bisher nicht beschriebenes $[I_3O_9H_{32}]^{1-}$ -Ion mit einem fehlgeordneten Proton ist die herausragende Baugruppe der δ -Modifikation von $KIO_3 \cdot HIO_3$.⁴¹⁾ Innerhalb dieser Trimere liegen neben den „üblichen“ kurzen Abständen $d(I-O) \frac{1}{4} 1,8$ Å etwas aufgeweitete Abstände im Bereich von ca. 2,3 bzw. 2,5 Å vor. Wie eine genaue Analyse der schon mehrfach untersuchten Kristallstruktur zeigt, sollte man diese Abstände bei der Diskussion der Bindungssituation nicht vernachlässigen. Auch in $Sr(OH)Br$ tritt Protonenfehlordnung auf.^{42, 43)} Der thermische aktivierte Platzwechsel des Protons von einer dreifach gegabelten H-Brücke auf eine Position mit linearer H-Brücke führt zu einer sprunghaften Zunahme der Protonenleitfähigkeit oberhalb einer Temperatur von ca. 400 °C.

Chalkogenide

Zr_3Te_6 bildet eine geordnete Defektvariante des NiAs-Strukturtyps aus.⁴⁴⁾ In der $3\sqrt{3} \times 1$ -Überstruktur liegen die Lücken geordnet vor und damit einher geht eine Clusterung der Zr-Atome. So bilden sich in unterschiedlichen Schichten entweder Zr_2 -Paare oder aber sternförmige Zr_7 -Anordnungen. Die Anordnung der Lücken bedingt eine gleichmäßige fünffache Koordination der kristallographisch unterschiedlichen Telluratome durch Zirconium.

Die neuen Lithiumaluminiumchalkogenide $LiAlQ_2$ ($Q = Se, Te$) sind zugänglich durch Umsetzung geeigneter Ausgangsmaterialien in Nb-Ampullen.⁴⁵⁾ Je nachdem, ob die Elemente eingesetzt werden oder Li, Al_2Te_3 und Te, erhält man $LiAlTe_2$ in einer α - oder β -Form. Dabei sind Li und Al in $LiAlSe_2$ (β - $NaFeO_2$ -Typ) und in α - $LiAlTe_2$ ($CuFeS_2$ -Typ) jeweils vierfach koordiniert, während in β - $LiAlTe_2$ nur noch Al tetraedrisch koordiniert ist und Li verzerrt oktaedrisch von Te umgeben wird.

Der Einfluss der Synthesebedingungen auf die ausgebildete Phase ist noch nicht verstanden. Ge^{III} in Form von kantenverknüpften, hantelförmigen $[Ge_2Se_6]$ -Einheiten ($[Ge_2Se_{10}]^{8-}$) bzw. Ge^{II} neben Ge^{IV} in Form von $[Ge_2Se_5]^{4-}$ -Einheiten (Abbildung 6) liegen in den neuen Selenogermanaten $Sr_2Ge_2Se_5$ bzw. $Ba_2Ge_2Se_5$ vor.⁴⁶⁾ Es handelt sich bei $Ba_2Ge_2Se_5$ um eine gemischtvalente Verbindung, bei der ein Element in zwei Oxidationsstufen innerhalb eines komplexen Anions vorliegt.

$M_2Ga_6Te_{10}$ ($M = Li, Na$) sind neue nichtmetallische Verbindungen mit aufgefüllter β -Mn-Struktur.⁴⁷⁾ Die Te-Atome besetzen die Positionen des Mangans in der β -Mn-Struktur, Ga ist tetraedrisch koordiniert und die Alkalimetallkationen besetzen alle verzerrt oktaedrischen Lücken. Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Lithium nicht die Zentren der Oktaederlücken besetzt, da diese zu groß sind.

Weitaus komplexere Kristallstrukturen treten in Seltenerdpolychalkogeniden SEQ_n ($Q = Chalkogen$) mit $n \geq 1,5$ auf. Dies wird anhand der Kristallstrukturen von $Gd_8Se_{15,48}$, $CeTe_2$ ⁴⁹⁾ und $LaTe_2$ ⁵⁰⁾ deutlich. Je nach Autor wird der ZrSi-Typ

oder der anti-Fe₂As-Typ als Aristotyp diskutiert. Interessant sind die jeweils ausgebildeten Polychalkogenidschichten in diesen Verbindungen, die aufgrund der elektronischen Situation sehr komplexe Varianten eines einfachen quadratischen Netzes ausbilden. Eine Alternative zur Beschreibung solcher Netze mit Hilfe von Fehlordnungsmoellen bietet die Einfuehrung von inkommensurabel modulierten Strukturmoellen, wie es fuer K_{1/3}Ba_{2/3}AgTe₂ zum Erfolg hinsichtlich der kristallographischen Beschreibung fuehrt.⁵¹⁾ Es resultieren V-foermige Te₃-Trimere und W-foermige Te₃-Pentamere.

Komplexe dimere Polychalkogenidionen [Ta₄S₂₂]⁶⁻, die durch Verknuepfung zweier [Ta₂S₁₁]⁴⁻-Einheiten abgeleitet werden koennen, liegen in der Verbindung Rb₆Ta₄S₂₂ vor.⁵²⁾ Die Ta⁵⁺-Ionen sind in Form einer stark verzerrten Bipyramide von S²⁻- und S₂²⁻-Ionen koordiniert. Offensichtlich fuehrt, wie auch am Beispiel von Rb₆Ta₄S₂₅ ersichtlich, die Aktivierung des als Edukt eingesetzten Tantal durch eine Ultraschallbehandlung zu dem positiven Effekt, dass die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden kann und so groeßere Polychalkogenid-Einheiten entstehen koennen. Das komplexe Anion [Ta₄S₂₅]⁶⁻ besteht aus zwei Ta₂S₁₁-Baugruppen, die durch eine S₃-Bruecke miteinander verknuepft werden.⁵³⁾

Die Umsetzung von Mo, Se und Sb in geeigneten stoichiometrischen Verhaeltnissen resultiert in der Verbindung MoSb₂Se.⁵⁴⁾ Jedes zweite Selenatom einer MoSe₂-Schicht wird durch ein Antimonatom ersetzt, und zusaetzlich wird ein Antimonatom zwischen den Schichten eingebaut. Die Antimonatome in den Schichten und diejenigen zwischen den Schichten sind mit typischen Einfachbindungslaengen verknuepft. Die Antimonatome zwischen den Schichten bilden insgesamt drei Bindungen zu anderen Antimonatomen aus, die nur geringfuegig laenger als typische Sb-Sb-Einfachbindungen sind, so dass man die Oxidationsstufen annaehrend als Sb⁶⁺Mo^{IV}Sb^{III}Se^{-II} beschreiben kann.

Lattenfoermige, zartgelbe Einkristalle der Zusammensetzung CuYS₂ entstehen bei der Reaktion von elementarem Kupfer und Yttrium mit Schwefel in CsCl als Flux.⁵⁵⁾ In der Kristallstruktur liegt Kupfer tetraedrisch koordiniert in Form von Staengen 1[CuS_{3/2}S₁³⁻], d.h. cis-kantenverknuepften Tetraedern [CuS₄]⁷⁻, vor. Diese Ketten sind nach Art einer hexagonalen Stabpackung gepackt und werden von Y³⁺ dreidimensional verknuepft.

Halogenide

Etwas befremdlich mag es anmuten, eine Goldverbindung im Abschnitt ueber Halogenide wiederzufinden. Betrachtet man jedoch die Reaktivitaet von elementarem Gold gegenueber Alkalien, so werden Parallelen zur Chemie der Halogene deutlich. Ein Beispiel fuer eine Disproportionierung ist die Umsetzung von MAu (M = Rb, Cs) mit Au und M₂O oder von M, Au und M₂O in stoichiometrischem Verhaeltnis zu M₇Au₃O₂.⁵⁶⁾ Es handelt sich bei den Reaktionsprodukten um Alkalimetallauridaurate(I) gemaeß einer Formulierung [MAu]₄[M₃AuO₂]. Es liegen also Au⁻-Ionen neben den fuer Au^I charakteristischen AuO₂³⁻-Hanteln vor. Aufgrund der Separation in Schichten von MAu und M₃AuO₂ in der Kristallstruktur kann man diese als Verwachsungsstruktur betrachten.

Die Reaktivitaet der Halogene im Festkoerper laesst sich anhand von Verbindungen der Zusammensetzung M₂PdI₆ (M = Cs, Rb) untersuchen.^{57,58)} Je nach Einstellung der experimentellen Bedingungen lassen sich aus CsI und PdI₂ in waessriger Iodwasserstoffsaeure Cs₂PdI₆ bzw. Cs₂PdI₄·I₂ (Zugabe von Iod zur Reaktionsloesung) erhalten. Cs₂PdI₆ ist isotyp zu K₂PtCl₆. In festem Cs₂PdI₄·I₂ liegen quadratisch-planar koordinierte Pd²⁺-Ionen in Form von PdI₄²⁻-Einheiten vor. Zusaetzlich koordinieren zwei Iodatome, die zu zwei unterschiedlichen I₂-Molekueln gehoeren, das Palladium. Der Abstand d(I-I) in der I₂-Hantel ist im Vergleich zum I-I-Abstand in elementarem Iod geringfuegig aufgeweitet. Durch Anlegen eines Drucks 6 2,03GPa laesst sich im Festkoerper eine Redoxreaktion ausloesen (Abbildung 7). Unter Spaltung der Iod-Hantel wird Palladium zu Pd^{IV} oxidiert, wobei Cs₂PdI₆ entsteht. Rb₂PdI₄·I₂ ist nicht isotyp zu Cs₂PdI₄·I₂, obwohl wiederum eingelagerte Iodmolekuele vorliegen. Diese koordinieren jedoch das Palladium nur noch ueber eines der beiden Iodatome. Die 4+2-Koordination von Pd^{II} wird durch einen Iodoliganden einer benachbarten PdI₄²⁻-Einheit vervollstaendigt.

Neutrale Molekuele von Hauptgruppenelementen sind auch im Fall von (CuI)₂P₈Se₃ in eine mehr oder weniger ionische Umgebung eingelagert.⁵⁹⁾ Im Festkoerper liegen rautenfoermige Dimere [Cu₂I₂] neben neutralen P₈Se₃-Kaefigmolekueln vor (Abbildung 8). Die D₃-symmetrischen Kaefige sind das neutrale Analogon zum „Ufosan“ P₁₁³⁻, in dem die P⁻-Einheiten durch zweibindiges Selen substituiert sind.

Eine ionische Schmelze fuehrt auch im Fall der Umsetzung von Ba, BaI₂ und Si bzw. Ge in stoichiometrischen Verhaeltnissen zu einem neuen Feststoff.⁶⁰⁾ So wird stoichiometrisch schmelzendes Ba₃SiI₂ (Ba₃GeI₂) erhalten, das ein Doppelsalz von BaI₂ und der Zintl-Phase Ba₂Si (Ba₂Ge) ist. Als Kristallstruktur liegt eine geordnete Variante des NaCl-Typs vor, d. h. eine kubisch dichte Anordnung von Iodid- und Silicid- (Germanid-) Ionen, wobei Barium alle Oktaederluecken besetzt.

Neuartige Schichten der Zusammensetzung [Ti₅F₃]²⁺ sind neben MF₆-Oktaedern die charakteristischen Baugruppen der Kristallstrukturen von Ti₅SnF₉ mit M = Ti, Sn.⁶¹⁾ Ein Vergleich der Kristallstrukturen von TiF₃, Ti₃MF₉ und Ti₂MF₆ zeigt den abnehmenden stereochemischen Einfluss des freien Elektronenpaars mit zunehmender Zahl an koordinierenden Fluoridionen.

Dreidimensionale polykationische Gerueste der Zusammensetzung [Hg₆Y₄]⁴⁺ sind das strukturbildende Element in Verbindungen der Zusammensetzung (Hg₆Y₄)[MCl₆]₄X mit Y = As, Sb, M = Ti, Mo, Sb, Bi und X = Cl, Br.^{62, 63)} Das polykationische Geruest besteht aus Y₂-Hanteln, die oktaedrisch von Hg umgeben sind. Jedes Quecksilberatom bindet an zwei Hanteln. In das Geruest eingelagert sind oktaedrische MCl₆⁻ und X-Anionen.

Ba_2CoCl_6 kristallisiert nicht im K_2PtCl_6 -Typ, sondern in einem eigenen Strukturtyp, in dem kantenverknüpfte Oktaeder $[\text{Co}_2\text{Cl}_{10}]^{6-}$ und ausschließlich an Barium gebundene Cl^- -Ionen vorliegen.⁶⁴⁾ Barium ist von neun Cl^- -Ionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Das Absorptionsspektrum des kornblumenblauen Ba_2CoCl_6 entspricht sehr gut dem von CoCl_2 , obwohl die $[\text{CoCl}_6]$ -Oktaeder in Ba_2CoCl_6 recht stark verzerrt sind.

Festkörpereigenschaften

Wenn es um Festkörpereigenschaften geht, so hat sich auch in diesem Jahr der Trend fortgesetzt, sich zunehmend an möglichen Anwendungen z. B. in der Mikroelektronik, Informations- oder Energietechnik zu orientieren. Häufig sind die relevanten Materialeigenschaften an Oberflächen oder Grenzflächen gebunden, so dass der Anteil entsprechender Arbeiten auffallend hoch ist. Gestalt- und Größeneffekte sind naturgemäß für die Untersuchung derartiger Phänomene wichtig, so dass es nicht verwundert, dass unterschiedliche Ansätze verfolgt werden, diese Parameter zu kontrollieren (z.B. durch Kontrolle des Kristallwachstums oder spätere Mikrostrukturierung). Natürlich hat es auch interessante Beiträge zu Volumeneigenschaften gegeben, von denen einige näher besprochen werden.

Aber auch das Handwerkszeug zur Charakterisierung und Beschreibung von Volumen und Grenzflächeneigenschaften ist im letzten Jahr deutlich in den Arbeitskreisen Funke, Wiemhöfer, Sitte und Maier⁶⁵⁻⁷⁴⁾ weiterentwickelt worden. Besonders die allgemeinen Beschreibungen von Transportvorgängen sind verfeinert worden, und numerische Techniken, insbesondere „Ab-initio“-Simulationen sind dabei, sich als effizientes Instrument für die Untersuchung von schnellen Elementarreaktionen durchzusetzen. Diese interessanten Entwicklungen werden in einem separaten Magazinbeitrag in einer der nächsten Ausgaben der „Nachrichten“ besprochen werden.

Neben der stetigen Weiterentwicklung von bereits etablierten Arbeitsgebieten (z. B. neue Materialien für Li-Batterien, Brennstoffzellen und Speicherelemente) hat es auch einige Überraschungen gegeben: Supraleitung in undotiertem C_{60} , die man ein- und ausschalten kann. Dass Nitride durch unerwartete Eigenschaften auffallen, haben wir schon häufiger erlebt. Denken Sie an die hohe Li-Ionenleitfähigkeit von Li_3N , die Supraleitung in Zirkonnitridhalogeniden, die blaue Laserdiode auf der Basis von GaN oder die amorphen Nitride mit überragenden Hochtemperatureigenschaften. In diesem Jahr empfiehlt sich ein Oxidnitrid als ungiftiges Pigment. Es wurden sogar Festkörper beschrieben, für die die Unterscheidung von Grenzflächen- und Volumeneigenschaften keinen Sinn mehr macht, da sie sozusagen nur noch aus Grenzflächen bestehen. Im Jahre 2000 sind aber auch frühere Befunde deutlich relativiert worden. Auf die Frage, wieviel Wasserstoff denn nun wirklich in Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT, carbon nano tube) gespeichert werden kann, lässt sich heute sicherer antworten.

Grenzflächeneigenschaften

Nano-Röhrchen als Speicher für Wasserstoff?

Die Wasserstoffspeicherkapazität von SWCNTs (single wall carbon nano tubes) liegt offenbar maximal im unteren Prozentbereich und damit deutlich niedriger, als zuvor von einigen Arbeitsgruppen berichtet. Hirscher et al.⁷⁵⁾ konnten zeigen, dass die extrem hohen Kapazitäten von 14 Gew.-%, die von Chen et al.⁷⁶⁾ berichtet wurden, der Aufnahme von Wasser (und nicht Wasserstoff) entsprachen. Durch die Vorbehandlung der CNTs mit LiNO_3 hatte sich unter den Versuchsbedingungen extrem hygroskopisches LiOH gebildet, welches reversibel hydratisiert werden konnte. Speicherkapazitäten von etwa 4 %, die für geöffnete CNTs berichtet wurden (Dillon et al.⁷⁷⁾ konnten auf die Gegenwart von Titan, das ein guter Wasserstoffspeicher ist, zurückgeführt werden. Dieses wurde offenbar durch die Ultraschallbehandlung zum Öffnen der CNTs in die Proben eingetragen. Aber auch die ursprünglich von Rodriguez und Baker et al.⁷⁸⁾ berichteten hohen Wasserstoffkapazitäten werden angezweifelt und auf Leckagen bzw. unzureichende Thermostatisierung der volumetrischen Experimente zurückgeführt.

CNTs sind damit wohl als Wasserstoffspeicher hoher Kapazität in weite Ferne gerückt, dagegen zeichnen sich neue mögliche Anwendungen ab. Die einseitige reversible elektrostatische Aufladung (nicht Intercalation) von Schichten aus CNTs führt zu einer Verbiegung der Schicht entsprechend einer relativen Längenänderung einzelner CNTs von mehr als einem Prozent.⁷⁹⁾ Dies ist deutlich mehr als man mit piezoelektrischen Materialien erreichen kann, so dass man sich CNTs durchaus in Mikro-Aktuator-Anwendungen vorstellen kann. Bei der Vielzahl der anwendungsorientierten Arbeiten über CNTs sollte zumindest eine sehr interessante Grundlagenarbeit hervorgehoben werden. Duesberg et al.⁸⁰⁾ ist es zum ersten Mal gelungen, den anisotropen Raman-Effekt mit polarisiertem Licht an einer einzigen CNT zu beobachten und die Ergebnisse mit berechneten Spektren zu vergleichen.

Auch Vanadiumoxide bilden Nanoröhren. Diese wurden bisher über die kontrollierte Hydrolyse entsprechender Alkoxide und anschließender hydrothormaler Behandlung⁸¹⁾ erhalten. Niederberger et al.⁸²⁾ ist es nun gelungen, Vanadiumoxid-Nanoröhren durch Intercalation aliphatischer Monoamine in kristallines VO_x einfach und kostengünstig zu erhalten. Annähernd reversibel konnten allerdings bisher nur Na^+ -Ionen, komplexiert mit Kronenether, eingelagert werden.⁸³⁾

C₆₀ in supraleitenden Schaltern

Dass nun auch über Supraleitung in CNTs berichtet wurde,⁸⁴⁾ war fast zu erwarten, nachdem Supraleitung in Alkalimetall-dotiertem C₆₀ bereits bekannt war. Dass jedoch die Oberfläche eines undotierten C₆₀-Einkristalls in einer Feld-Effekt-Anordnung zwischen dem isolierenden und supraleitenden Zustand geschaltet werden kann (Abbildung 9), war eine erfreuliche Überraschung.⁸⁵⁾ Hierzu wurden etwa drei Elektronen pro C₆₀ in die oberste molekulare Schicht durch Anlegen eines elektrischen Feldes injiziert. In ähnlicher Weise wie das Dotieren mit Alkalimetallen führt dies zu Supraleitung bis zu einer Temperatur von etwa 11 K. Die Reversibilität des Effektes beim Ausschalten des Feldes macht diese Anordnung zu einem echten supraleitenden „Schalter“. Ähnlich wie beim Schalten von CNT-Aktuatoren (siehe oben) wird das chemische Potential der Elektronen in einer sehr dünnen Randschicht (die Debye-Länge ist ausgesprochen klein) nicht durch chemische Einlagerung einer Donordotierung (z.B. Alkalimetall), sondern einfacher und reversibler durch Anlegen eines elektrischen Feldes erreicht. Es sei noch erwähnt, dass die gleiche Arbeitsgruppe (Batlogg et al.) darüber hinaus einen Festkörper-Injektions-Laser⁸⁶⁾ und eine photovoltaische Diode⁸⁷⁾ mit Tetrazen bzw. Pentazen als dünner aktiver Schicht gebaut hat. Die hohe Beweglichkeit elektronischer Ladungsträger macht es möglich, in diesen Schichten den Quanten-Hall-Effekt zu beobachten.⁸⁸⁾

Verzerrungen an Oberflächen und Grenzflächen können Eigenschaften erheblich verändern

C₆₀ wurde für die erwähnten Experimente auch wegen seiner nahezu perfekten („volumenartigen“) Oberfläche und demzufolge geringer Oberflächenzustandsdichte ausgewählt. In ferroelektrischen Titanaten scheinen aber gerade strukturelle Relaxationen der Oberfläche deren negative Auswirkungen auf die effektive dielektrische Konstante in Keramiken und dünnen Schichten zu erklären. Bisher wurde versucht, die Korngrößenabhängigkeit der Dielektrizitätszahl DK (sie nimmt mit geringer werdender Korngröße ab) mit Randschichten, d.h. mit chemischen Inhomogenitäten, zu erklären. Diese konnten nun durch Jia et al.⁸⁹⁾ mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an dünnen Filmen von SrTiO₃ und BaTiO₃ ausgeschlossen werden. Die Arbeitsgruppe Waser geht heute davon aus, dass selbst „saubere“ Korngrenzen in Abwesenheit epitaktisch induzierter Verzerrungen eine deutlich erniedrigte DK ausweisen. In diesem Zusammenhang wird von einer phononischen „dead-layer“ gesprochen, um anzudeuten, dass die für die Ferroelektrizität verantwortlichen weichen Moden in der Nähe von Grenzflächen verschwinden. Im Übrigen konnte die gleiche Arbeitsgruppe aber auch zeigen,⁹⁰⁾ dass Spannungseffekte in ähnlicher Weise das ferroelektrische Verhalten negativ beeinflussen und zu einer Veränderung der Curie-Weiss-Temperatur und Konstanten führen.⁹¹⁾ Diese Befunde haben natürlich erhebliche Bedeutung für den Einsatz von Titanaten als Hoch-DK-Material. Wenn derartige Grenzflächen niedriger DK in Serie mit den Hoch-DK-Körnern auftreten, führt dies zu einer erheblichen Absenkung der effektiven DK. Um dies zu verhindern haben Hoffmann und Waser⁹²⁾ versucht, die Morphologie von CSD-präpariertem (Ba,Sr)TiO₃ (CSD = chemical solution deposition, Fällungsabscheidung) durch Variation der Abscheidungsparameter so zu beeinflussen, dass alle Grenzflächennormalen möglichst senkrecht zum elektrischen Feld liegen. Dies ist ihnen für dünne Filme gelungen, in denen sich die einzelnen Kristallite mit säulenartiger Gestalt über die gesamte Schichtdicke ausdehnen, so dass Grenzflächen nur an den Kontakten mit den Elektroden entstehen.

Orientiertes säulenartiges Wachstum ist übrigens auch für die poröse ZnO-Schicht in photovoltaischen Grätzel-Zellen von Vorteil. Diese wurden von O'Regan et al.⁹³⁾ mit einer neuen galvanischen Abscheidemethode erreicht.

Bezüglich alternativer Verbindungen hoher DK, die mit Silicium stabil und epitaktisch kompatibel sind, wurden von Schlom et al.⁹⁴⁾ Verbindungen mit Perowskitstruktur der Zusammensetzung (Ba,Sr)La_n(Sc,Al)O_{3n+1} vorgeschlagen.

Dass die durch eine fehlende Anpassung entstehende Verzerrung aber auch zum Maßschneidern von Eigenschaften genutzt werden kann, haben Praus et al.⁹⁵⁾ für dünne Schichten von (La_{2/3}Ca_{1/3})MnO₃ auf SrTiO₃- (001)-Substraten gezeigt. Dabei konnten die Parameter des Magnetowiderstandes systematisch mit der Schichtdicke (40 – 510 nm), d.h. mit der Verzerrung, variiert werden. Selbst für spannungsfreie, anscheinend kubische Proben trat ein anisotroper Seebeck-Effekt auf, was auf eine langreichweitige, kooperative Jahn-Teller Verzerrung der Mn-Koordinationspolyeder deutet.⁹⁶⁾ In Sr-dotiertem LaMnO₃ konnte durch epitaktische Verzerrungen sogar ein Metall-Isolator-Übergang erzeugt werden.⁹⁷⁾

Mesoskopisch heterogene Festkörper

Festkörper, die quasi nur aus modifizierten Randschichten bestehen, wurden von Sata et al.⁹⁸⁾ mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE, molecular beam epitaxy) präpariert und bezüglich ihrer Ionenleitfähigkeit charakterisiert. Während CaF₂ und BaF₂ nur mäßige F-Ionenleiter sind, ist die Leitfähigkeit in wechselnden Schichten beider Verbindungen um zwei bis drei Größenordnungen erhöht. Grund dafür sind weniger die strukturellen Verzerrungen an den Grenzflächen, sondern vielmehr die erhöhten Defektkonzentrationen in CaF₂ und BaF₂. Diese haben ihre Ursachen in den unterschiedlichen chemischen Potentialen der F⁻-Ionen in beiden Verbindungen. Dies führt zum Übergang von beweglichen F⁻-Ionen von den BaF₂- in die CaF₂-Schichten unter Aufbau entsprechender Raumladungszonen. Innerhalb

dieser Raumladungszonen, die sich über die gesamte Ausdehnung der Schichten erstrecken (ca. 10 nm), wird dadurch die Konzentration geladener Defekte (F^- -Leerstellen in BaF_2 und F^- auf Zwischengitterplätzen in CaF_2) und damit auch die Ionenleitfähigkeit erheblich erhöht.

Heterogenitäten auf einer ähnlichen Längenskala sind von Chen et al.⁹⁹⁾ auf wesentlich einfachere Weise erzeugt worden. Sie haben $(Cd, Mn)S$ in die länglichen Kanäle von hexagonalem SiO_2 eingelagert und die optischen Übergänge zwischen halb gefüllten Mn-3d-Zuständen gemessen. Die beobachtete Blauverschiebung der Absorptionskante konnte dabei mit dem Quanten-„Confinement“ in den „Nanodrähten“ erklärt werden.

Chemische Reaktionen an Grenzflächen

So wie in Heterostrukturen Unterschiede der chemischen Potentiale beweglicher Teilchen zum Aufbau elektrischer Felder (Raumladungen) führen, so können umgekehrt durch Anlegen elektrischer Felder die chemischen Potentiale geladener, beweglicher Teilchen an Grenzflächen verändert werden. Falls diese katalytisch an heterogenen Reaktionen beteiligt sind, kann hierdurch auch die katalytische Aktivität stark erhöht werden. Dies haben Janek et al.¹⁰⁰⁾ für die CO-Oxidation auf polykristallinem Platin beschrieben und phänomenologisch erklärt.

Ein sehr relevantes, viel untersuchtes Phänomen ist die In-situ-Bildung einer Schutzschicht auf Kohlenstoffanoden in wiederaufladbaren (sekundären) Li-Batterien. Diese Schicht verhindert die Reaktion von Kohlenstoffanode und Elektrolyt sowie die irreversible Co-Intercalation von Solvensmolekülen wie Ethylencarbonat, ist aber für unsolvatisierte Li-Ionen durchlässig, weshalb sie auch als SEI (solid electrolyte interface) bezeichnet wird. In konventionellen Li-Batterien entsteht diese Schicht während der ersten Entlade- und Ladecyclen unter erheblichem Kapazitätsverlust. Heute versucht man daher, diese Schicht durch eine chemische Vorbehandlung der Kohlenstoffanode vorzubilden. Vergleichende Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Untersuchungen an Graphit, welcher hauptsächlich Basalflächen zeigt, und Kohlenstofffasern, die vorzugsweise Prismenflächen ausbilden, zeigen, dass sich die ionenleitenden Schichten ausschließlich auf Prismenflächen bilden,¹⁰¹⁾ was das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Kohlenstoffvarianten in Li-Batterien besser verstehen lässt.

SEI-Schichten sollten kompakt und mit gleichmäßiger Dicke aufwachsen. Unter welchen Bedingungen ein gleichförmiges Wachstum in ein oszillierendes Verhalten übergeht, wurde für Reaktionen an Fest-fest-Phasengrenzen ionischer Kristalle von Janek¹⁰²⁾ untersucht. Wenn die Transferrate von Ladung und Materie über die Grenzfläche die Relaxationsraten der dabei gebildeten und vernichteten Defekte übersteigt, kann es zu einer Degradation von ursprünglich ebenen Grenzflächen und damit zu einer Rückkopplung auf die räumliche Verteilung der Transferprozesse kommen. Als Folge können nicht-lineare Phänomene (dissipative Strukturen) wie periodische Oszillationen der Grenzflächeneigenschaften auftreten. Diese wurden z. B. bei der Oxidation von Titanoberflächen und der elektrochemischen Auflösung von Silber in Silberiodid nachgewiesen. Bei den raumzeitlichen Oszillationen wurden dabei erstaunlich lange Perioden von bis zu mehreren Minuten beobachtet.

Volumeneigenschaften

Grenzflächen und Volumeneigenschaften sind naturgemäß nicht völlig unabhängig, was schön in einer Arbeit über die Transporteigenschaften von $(Sr,Ce)(Fe,Co)O_{3-\delta}$ zum Ausdruck kommt.¹⁰³⁾ Derartige Oxide lassen hohe Flüsse von Elektronen und Sauerstoffleerstellen und damit eine hohe Sauerstoffpermeation zu. Aus den Ergebnissen entsprechender Permeationsmessungen konnten nun Trofimenko und Ullmann folgern, dass die partiellen Sauerstoffionenleitfähigkeiten so hoch wie in den besten bekannten Sauerstoffionenleitern sind. In einer weiteren Arbeit über diese und verwandte Oxide ($(Sr,Pr)(Mn,Co)O_{3-\delta}$) wurden die Transportkoeffizienten isostöchiometrisch, d.h. bei konstantem Sauerstoffgehalt, bestimmt. Teske et al.¹⁰⁴⁾ war es damit möglich, die Beweglichkeiten und Konzentrationen ionischer und elektronischer Ladungsträger zu trennen. Damit gelang die Identifizierung eines Halbleiter-Metall-Übergangs und die Bestimmung aller defektchemischer Parameter, die die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff (Permeation) ermöglichen. Von den Autoren wird dabei auf die möglichen Zusammenhänge zwischen den chemischen Transporteigenschaften, den damit verbundenen Zusammensetzungsbreiten und den elektrokatalytischen Oberflächenaktivitäten hingewiesen.

Damit sind diese Oxide mögliche Elektrodenmaterialien, z. B. für Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Ähnlich wie für diese gibt es auch für die in sekundären Lithium-Batterien verwendeten Elektrodenmaterialien noch einen erheblichen Entwicklungsbedarf. Neben den schon erwähnten Arbeiten zur Oberflächenvorbehandlung von Kohlenstoffanoden haben Winter und Besenhard et al.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸⁾ ihre Versuche fortgesetzt, intermetallische Lithiumverbindungen (vorwiegend Zintl-Phasen) als Anodenmaterial nutzbar zu machen. Dies wird wegen der zu erwartenden hohen Kapazitäten schon seit längerem versucht, doch das Auftreten irreversibler morphologischer Veränderungen beim Cyclisieren haben den Einsatz in handelsüblichen Batterien bisher verhindert. Im vergangenen Jahr haben die Autoren allerdings durch morphologisches und chemisches Design der heterogenen Legierungen deutlich höhere Cyclenlebensdauern erreicht. Besonders die

Verwendung feinkörniger Wirtsmetalle und der damit verbundenen Reduzierung der absoluten Reaktionszonen führten zu einer verbesserten Toleranz gegenüber den gewaltigen relativen Volumenänderungen in den elektrochemisch aktiven Bereichen.

Sehr fein sind auch Zink-Ferrite, die durch „Hoch-Energie-Mahlen“ binärer Oxide (Fe_2O_3 und ZnO) erhalten werden. Sepelák et al.¹⁰⁹⁾ konnten durch In-situ-Röntgenbeugung zeigen, dass die auf diese Weise erhaltenen Ferrite inverse Spinelle sind, die beim Anlassen durch eine Umwandlung erster Ordnung in einen normalen Spinell übergehen. Diese Umwandlung erfordert zumindest eine lokale Diffusion der Kationen, was Lee et al.¹¹⁰⁾ motivierte, Kationen-Diffusion mit einer Tracer-Methode zu untersuchen. Aus der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit konnte geschlossen werden, dass sowohl Kationenleerstellen als auch Kationen auf Zwischengitterplätzen zur Diffusion beitragen können.

Ein völlig anderes Thema sind anorganische Pigmente, die nach wie vor nicht ohne toxische Schwermetalle auskommen. So enthalten Gelbpigmente fast immer Cadmium, das vielleicht in der Zukunft vermieden werden kann, da Jansen und Letschert¹¹¹⁾ zeigen konnten, dass sich feste Lösungen von CaTaO_2N und LaTaON_2 hervorragend als Pigmente eignen. Sie bieten sogar die Möglichkeit, durch Variation der Zusammensetzung die Farbe von Gelb über Orange bis Rot zu verändern.

Nachwort

Dem Leser mag aufgefallen sein, dass die Auswahl und Wichtung der besprochenen Beiträge auch die Vorlieben der Autoren widerspiegeln. Dabei sind bestimmt interessante Beiträge des letzten Jahres unberücksichtigt geblieben, wofür wir um Verständnis bitten. Auf diese Weise ist vielleicht eine zusammenhängendere und detailliertere Darstellung möglich geworden. Angesichts jährlich wechselnder Autoren hoffen wir, dass dieser Gewinn die Bedenken überwiegt.

Die Autoren bedanken sich bei den zahlreichen Kollegen, die Ihr aktuelles, teilweise noch unveröffentlichtes Material zu Verfügung gestellt haben, bei R. Merkle (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) und J. Breu (Universität Regensburg) für Ihre kritisch konstruktiven Anregungen bezüglich Inhalt und Ausführung dieses Beitrages.

Arno Pfitzner, Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, E-Mail arno.pfitzner@chemie.uni-regensburg.de;
Klaus-Dieter Kreuer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

- 1) M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, D. L. Novikov, *Nature* **2000**, *408*, 174.
- 2) S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 31.
- 3) T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 106.
- 4) C. Wannek, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1540.
- 5) R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 600.
- 6) H. Kleinke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 853.
- 7) G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2500.
- 8) K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 123.
- 9) K. Stöwe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 803.
- 10) J. Evers, G. Oehlinger, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 628.
- 11) S. Kaskel, J. C. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 778.
- 12) S. Wengert, R. Nesper, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2861.
- 13) S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 56.
- 14) J. Müller, U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1867.
- 15) J. Köhler, J.-H. Chang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2077.
- 16) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 14.
- 17) H. Person, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1709.
- 18) T. Söhnle, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 223.
- 19) M. Wörle, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2439.
- 20) B. Albert, K. Hofmann, C. Fild, H. Eckert, M. Schleifer, R. Gruehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2531.
- 21) B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3406.
- 22) J. Schiffer, W. Jung, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 232.
- 23) J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649.
- 24) L. van Wüllen, U. Müller, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2574.
- 25) R. Lauterbach, E. Irran, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1357.
- 26) R. Lauterbach, W. Schnick, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 463.
- 27) E. Irran, K. Köllisch, S. Leonii, R. Nesper, P. F. Henry, M. T. Weller, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2714.
- 28) H. A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Sol.* **2000**, *61*, 2001.
- 29) S. Yamanaka, K. Itoh, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 806.
- 30) S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2631.
- 31) A. Chaushli, H. Jacobs, U. Weisser, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1909.
- 32) W. Klein, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 136.
- 33) H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1174.

- 34) H. Haas, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4533.
- 35) S. Deibele, J. Curda, E.-M. Peters, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2000**, 679.
- 36) M. Dahm, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 494.
- 37) H. Engelhardt, W. Schnelle, R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 1380.
- 38) M. S. Wickleder, I. Göhausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 1725.
- 39) M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 547.
- 40) K. Boldt, B. Engelen, M. Panthöfer, K. Unterderweide, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2071.
- 41) B. Engelen, T. Gavrilko, M. Panthöfer, G. Puchkovskaya, I. Sekirin, *J. Mol. Struct.* **2000**, 523, 163.
- 42) S. Peter, F. Altorfer, W. Bühner, H. D. Lutz, *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 267.
- 43) F. Altorfer, H. D. Lutz, S. Peter, *Physica B* **2000**, 276–278, 280.
- 44) G. Örylgsson, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4170.
- 45) J. Kim, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3092.
- 46) D. Johrendt, M. Tampier, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 994.
- 47) H.-J. Deiseroth, L. Kienle, H. Günther, M. Hartung, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 302.
- 48) E. Dashjav, O. Oeckler, T. Doert, H. Mattausch, P. Böttcher, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2089.
- 49) K. Stöwe, *J. Alloys Comp.* **2000**, 307, 101.
- 50) K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 155.
- 51) O. Gourdon, J. Hanko, F. Boucher, V. Petricek, M.-H. Whangbo, M. G. Kanatzidis, M. Evain, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1398.
- 52) P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 959.
- 53) P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 563.
- 54) H. Kleinke, *Chem. Commun.* **2000**, 1941.
- 55) P. Lauxmann, T. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 1608.
- 56) A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3194.
- 57) B. Schüpp, P. Heines, A. Savin, H.-L. Keller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 732.
- 58) B. Schüpp, P. Heines, H.-L. Keller, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 202.
- 59) A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4328.
- 60) S. Wengert, R. Nesper, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 460.
- 61) J.-H. Chang, J. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 241.
- 62) J. Beck, U. Neisel, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 1620.
- 63) J. Beck, S. Hedderich, U. Neisel, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 350.
- 64) A. Assoud, C. Wickleder, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 2103.
- 65) M. Witschas, H. Eckert, D. Wilmer, R. D. Banhatti, K. Funke, J. Fitter, R. E. Lechner, G. Korus, M. Jansen, *Z. Phys. Chem.* **2000**, 214, 643.
- 66) W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, *Solid State Ionics* **2000**, 136–137, 183.
- 67) K. Funke, D. Wilmer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 548, 403.
- 68) J. Maier, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 548, 415.
- 69) J. Maier, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 575.
- 70) V. Brichzin, J. Fleig, H. U. Habermeier, J. Maier, *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, 3, 403.
- 71) J. Fleig, S. Rodewald, J. Maier, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 2372.
- 72) W. Zippich, H. D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 699.
- 73) W. Grogger, F. Hofer, B. Kraus, I. Rom, W. Sitte, *Mikrochim. Acta* **2000**, 133, 125.
- 74) J. Jamnik, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 4183.
- 75) M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skakalova, Y. M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink, *J. Alloys Compounds* **2000**, *im Druck*.
- 76) P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, 285, 91.
- 77) A. C. Dillton, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, 386, 377.
- 78) A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 4253.
- 79) R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaszinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, 284, 1340.
- 80) G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, S. Roth, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *im Druck*.
- 81) H. J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 231.
- 82) M. Niederberger, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1995.
- 83) J. M. Reinoso, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, R. Nesper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1724.
- 84) H. Bouchiat, Los Alamos Data Base: cond.-mat/002010220.
- 85) J. H. Schön, C. Kloc, R. C. Haddon, B. Batlogg, *Science* **2000**, 288, 656.
- 86) J. H. Schön, C. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Science* **2000**, 289, 599.
- 87) J. H. Schön, C. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, *Nature* **2000**, 403, 408.
- 88) J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 288, 2338.
- 89) C. L. Jia, K. Urban, S. Hoffmann, R. Waser, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2206.
- 90) N. A. Pertsev, V. G. Koukhar, R. Waser, S. Hoffmann, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2596.
- 91) N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser, A. K. Tagantsev, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 1698.
- 92) S. Hoffmann, R. Waser, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 1339.
- 93) B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1263.
- 94) D. G. Schlom, C. A. Billman, J. H. Haeni, J. Lettieri, P. H. Tan, K. J. Hubbard, *Appl. Phys. A*, .
- 95) R. B. Praus, G. M. Gross, F. S. Razavi, H. U. Habermeier, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 211, 41.
- 96) X. H. Li, H. U. Habermeier, P. X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 211, 232.
- 97) F. S. Razavi, G. Gross, H. U. Habermeier, O. Lebedev, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, A. Vigliante, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 155.
- 98) N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature* **2000**, 408, 946.
- 99) L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrodt, F. Brieler, M. Fröba, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 3531.
- 100) J. Janek, M. Rohnke, B. Luerssen, R. Imbühl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1935.

- 101) R. I. R. Blyth, H. Buqa, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, J. O. Besenhard, P. Golob, M. Winter, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *167*, 99.
 102) J. Janek, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 129.
 103) N. E. Trofimenko, H. Ullmann, J. Eur. Ceram. Soc. **2000**, *20*, 1241.
 104) K. Teske, M. Al Daroukh, H. Langbein, H. Ullmann, *Solid State Ionics* **2000**, *133*, 121.
 105) M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 31.
 106) I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J. O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics*, *im Druck*.
 107) J. O. Besenhard, M. Wachtler, M. Winter, R. Andreaus, I. Rom, W. Sitte, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 268.
 108) J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, *2*, 161.
 109) V. Sepelák, U. Steinike, D.-C. Uecker, K. D. Becker, *Mater. Sci. Forum* **2000**, *321–324*, 357.
 110) J. H. Lee, M. Martin, H. I. Yoo, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1597.
 111) M. Jansen, H. P. Letschert, *Nature* **2000**, *404*, 980.

- Abb. 1. **Ausschnitt aus der Kristallstruktur der neuen Hochdruckmodifikation Li (c116).**
 Abb. 2. **Projektion eines [PtIn₆]-Clusters in PtIn₇F₁₃ mit seiner Umgebung aus Fluoridionen.**
 Abb. 3. **[Bi₈Si₂]-Cluster in Bi₁₄Si₂Ml₁₂.**
 Abb. 4. **Kristallstruktur von Ce₄[Si₄O₄N₄]O. Dargestellt ist die periodische Knotenfläche FYxx.**
 Abb. 5. **Kristallstruktur von Li₄SeO₅. Die pentagonal-bipyramidal koordinierten Se⁶⁺-Ionen sind in Polyederform dargestellt.**
 Abb. 6. **a) [Ge₄Se₁₀]⁸⁻-Anion in Sr₂Ge₂Se₅ und b) [Ge₂Se₅]⁴⁻-Anion in Ba₂Ge₂Se₅.**
 Abb. 7. **Druckinduzierte Redoxreaktion von Cs₂PdI₄·I₂ zu Cs₂PdI₆.**
 Abb. 8. **Ufosan-analoges P₈Se₃-Käfigmolekül aus (Cu)₂P₈Se₃.**
 Abb. 9. **Ein C₆₀-Einkristall- Feld-Effekt-Transistor, schematische Darstellung (oben). Durch Anlegen einer positiven „Gate“-Spannung wird in der obersten C₆₀-Lage die Elektronendichte erhöht (ähnlich wie beim chemischen Dotieren mit Alkalimetall). Bei sehr hohen „Gate“-Spannungen und tiefen Temperaturen entsteht auf diese Weise Supraleitung, die zwischen „Source“ und „Drain“ als starke Widerstandsabnahme messbar ist (unten).**