

Festkörperchemie 2001

Angefangen mit Gold in ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen bis hin zu gigantischen Rädern aus 154 Molybdän-zentrierten Polyedern mit nanoskaligen Cavitäten reicht das Spektrum neuer Verbindungen und Strukturen. Bei der Erkundung physikochemischer Eigenschaften von Festkörpern durchdringen sich Grundlagenforschung und Anwendung immer stärker; dabei kommt oxidischen Feststoffen nach wie vor das größte Interesse zu.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

◆ Versucht man unter der Vielzahl neuer Verbindungen und Kristallstrukturen in diesem Jahr Trends auszumachen, stößt man auf drei Entwicklungen, die sich durch die Weiterentwicklung und Perfektionierung neuer Methoden ergeben, so dass sie heute nahezu routinemäßig in jedem Labor eingesetzt werden können. Zum einen ist dies die weite Verbreitung von Flächendetektoren in der röntgenographischen Strukturbestimmung. Sie sind heute fast in jedem strukturell ausgerichteten Labor zu finden und gestatten es, selbst komplexeste Kristallstrukturen anhand von Datensätzen mit mehreren hunderttausend Reflexen in kürzester Zeit aufzuklären. Zum anderen konnten sich Programme wie JANA zur Verfeinerung modulierter Strukturen, in denen periodische Abweichungen in Atomposition oder -besetzungswahrscheinlichkeit von einer Basisstruktur in ansonsten perfekten Kristallen vorliegen, so weit etablieren, dass die Problematik solcher Strukturen nun auch im Kreis der Festkörperchemiker immer stärker aufgegriffen wird. Weiterhin werden zahlreiche „klassische“ Strukturbestimmungsmethoden, wie Direkte Methoden, Spiegelelektronenmikroskopie (MEM)

oder hochauflösende Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) immer mehr mit Pulververfeinerungsverfahren kombiniert, so dass sich die Strukturermittlung an Pulvern immer mehr durchsetzt und immer komplexere Probleme gelöst werden können.

Elemente, Goldverbindungen und Halogenide

◆ Die Kristallstruktur von Ozon konnte im Jahr 2001 anhand von Röntgen- und hochaufgelösten Neutronenbeugungsdaten aufgeklärt werden. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung der Geometrie im Festkörper mit bekannten Daten aus der Gasphase ohne eine signifikante Abweichung von der idealen C_{2v} -Sym-

metrie.¹⁾ Weiterhin wurden die Strukturen neuer ionischer Ozonide mit Phasentransfer-geeigneten Kationen vorgestellt.²⁾ Bemerkenswert sind auch die Bindungsverhältnisse des Elements Gold, welches die Menschheit schon seit Anbeginn der Zeitrechnung intensiv beschäftigt hat: So ist nun ein weiteres, ungewöhnliches Beispiel einer Additionsverbindung eines einfachen Alkali-metallaurids bekannt geworden, die Verbindung $Rb_8AlO_4Au_3$, in der die Struktur motive der klassischen Aluminate und der Auride vereint sind.³⁾ Statt als gemischtvalente Verbindung, wie fast in jedem Lehrbuch zu finden, hat sich $AuSO_4$ als reines Gold(II)-sulfat mit hantelförmigen Au_2^{4+} -Ionen erwiesen.⁴⁾ Erstmals konnten Einkristalle von AuF_5 durch Sublimation erhalten werden, deren Kristallstrukturanalyse zeigt, dass AuF_5 in festem Zustand als einziges Pentafluorid dimer vorliegt.⁵⁾

Das Potenzial existierender und hypothetischer intermediärvalenter Ag^{II}/Ag^{III} - und Ag^I/Ag^{II} -Fluoride als Supraleiter haben Grochala und Hoffmann untersucht und in einer sehr detaillierten Übersicht dargelegt.⁶⁾ Auffallend unter den neuen Halogenidverbindungen und -strukturen sind die der zahlreichen Subhalogenide, wie die Subiodide $La_3Al_2I_2$ und La_2Al_2I , in denen zu Ketten und Ebenen kondensierte Al_6 -Ringe vorlie-

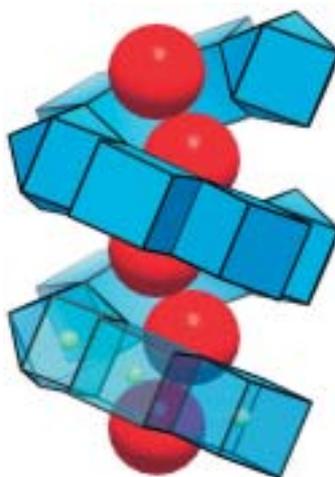


Abb 1. Schraubenförmige Anordnung von kantenverknüpften $[RhBi_6]$ -Würfeln und quadratischen Antiprismen um die Bromid-Atome in $Bi_{12}Rh_3Br_2$.

Abb. 2.
Darstellung der
Kristallstruktur von
 Dy_2Te in einer Pro-
jektion längs [010].

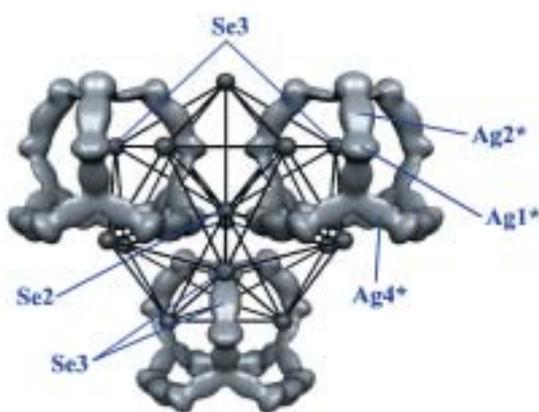
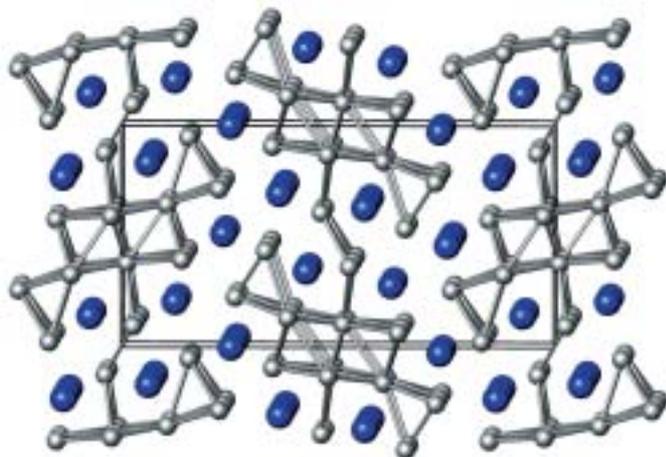


Abb. 3.
3-D-Joint-
Probability-
Density-Isofläche
(bei einem Wert
von 150 \AA^{-3}) für
 $\gamma\text{-Ag}_9\text{AlSe}_6$ bei
293 K, die den
Diffusionspfad der
 Ag^+ -Ionen um das
Se2-Atom zeigt.

gen. Die Al-Al-Abstände in diesen Verbindungen stimmen recht gut mit dem Mittelwert von 260 pm überein, den man aus niederwertigen Organoaluminiumverbindungen und anderen Aluminiumsubhalogeniden kennt.⁷⁾ Über zahlreiche neue Subhalogenide – die man sich durch partielle Oxidation intermetallischer Phasen entstanden denken kann – berichtet auch Ruck in einer ausführlichen Übersicht.⁸⁾ Die Besonderheit dieser Verbindungen ist, dass die metallische Leitfähigkeit der Edukte in den Subhalogeniden trotz der partiellen Oxidation vielfach erhalten geblieben ist. Als Beispiel eines niederdimensionalen Metalls sei hier nur die Verbindung $Bi_{12}Rh_3Br_2$ genannt, deren Struktur in Abbildung 1 gezeigt ist.⁹⁾

Chalkogenide

◆ Metall-Metall-Wechselwirkungen sind auch unter den Chalkogeniden im Jahr 2001 weit verbreitet. Unter der Fülle neuer Verbindungen kön-

nen hier nur einige wenige hervor-gehoben werden. Besonders augen-fällig an den Strukturen der neuen tantalreichen Silicidchalkogenide der Formel $Ta_{15}Si_2Q_xTe_{10-x}$ ($Q = S, Se$), die aus den intensivstärksten Reflexen von ca. 3 μm dicken, faserigen Einkristallen bestimmt und über Rietveld-Anpassungen verfeinert worden sind, ist die Separierung der unterschiedlichen Wechselwirkungen voneinander: Dreifach überdachte trigonal-prismatische Ta_3Si -Cluster bilden mit weiteren Ta-Atomen ein Gerüst, in das die Chalkogenatome in Form 1 nm dicker Lamellen eingelagert sind.¹⁰⁾ Als nahezu sensationell müssen die ersten Berichte von metallreichen, binären Chalkogeniden der Seltenen Erden (SE) eingestuft werden. Derartige Verbindungen sind unter den Halogeniden der SE weit verbreitet und diese meist durch weitere, interstitielle Nichtmetallatome stabilisiert, jedoch bei den Lanthanoiden bisher völlig unbekannt. Erstmals werden nun zwei Lanthanoid-reiche binäre Chalkogenide mit den Formeln Dy_2Te (Abbildung 2) und Gd_2Te berichtet, die isostrukturell zu Sc_2Te kristallisieren, aber im Detail merkliche Unterschiede zu Sc_2Te aufweisen, was angesichts des deutlich größeren Metallatomradius sowie der Bindungsstärke der Lanthanoiden erwartet werden darf.¹¹⁾ Den „Rekord“ an Metallreichtum hält in dieser Gruppe die ternäre Verbindung $Er_7Ni_2Te_2$.¹²⁾ Unter den zahlreichen neuen Chalkogeniden mit Metallato-men in „konventionellen“ Oxidati-onsstufen sind besonders das erste

Silber-Palladium-Oxid der Formel Ag_2PdO_2 mit einer nahezu quadra-tisch-planaren Umgebung der Pd-Atome, das Strukturmerkmale mit dem Li_2CuO_4 -Typ gemeinsam hat,¹³⁾ und das azentrisch kristallisierende Eu_2GeS_4 zu nennen, welches uner-warteterweise einen Phasenübergang von der Raumgruppe $P2_1$ nach $P2_1/m$ zeigt und daher ein vielversprechen-der Kandidat für ein neues ferroelek-trisches Material ist.¹⁴⁾ Auch bei der Verbindung $\gamma\text{-Ag}_9\text{AlSe}_6$, einem Ver-treter der Argyrodit-Familie, dessen Struktur als eine Auffüllungsvariante der kubischen Laves-Phase $MgCu_2$ aufgefasst werden kann, steht eine mögliche Anwendung als Ionenleiter zur Diskussion, die aus den besonde-ren strukturellen Gegebenheiten resul-tiert. Um die Elektronendichte der Ag-Ionen in dieser Verbindung zu be-schreiben, muss eine Gram-Charlier-Entwicklung der Ag-Temperaturfak-toren angesetzt werden. Die Diffusi-onswege der Ag^+ -Ionen können durch Berechnung der „Joint Pro-bability Density Function“ (JPDF) verdeutlicht werden, die in Abbil-dung 3 in Form einer Isofläche ge-zeigt ist.¹⁵⁾ Unter den polyanio-nischen Chalkogeniden sei hier nur $TlTe$ erwähnt, welches bei $T = 172 \text{ K}$ einen Peierls-artigen Übergang im Anionenteilgitter zeigt. Nach Ab-initi-o-Rechnungen kann die bei diesem Übergang auftretende Strukturverzer-rung in den linearen Te-Ketten als eine Dimerisierung von $(Te_2)^{3-}$ -Einhei-ten unter Bildung einer neuen 42-Elektronen-Spezies $(Te_6)^{6-}$ mit 3z-4e-Bindung interpretiert werden.¹⁶⁾ Ebenfalls aus unendlichen Anionen-ketten ist das erste Selenoborat-*closo*-Dodecaborat im Salz $Na_6[B_{18}Se_{17}]$ auf-gebaut. Es enthält ikosaedrische B_{12} -Einheiten, die komplett über exo-cyclische Se-Atome trigonal-planarer BSe_3 -Baugruppen in der Funktion von Chelatliganden zu Ketten der Formel $([B_{18}Se_{17}]^{6-})_\infty$ verknüpft sind.¹⁷⁾

Carbide

◆ Bor-Bor-Bindungen enthalten auch Boridcarbide wie Nb_3B_3C , $Nb_4B_3C_2$, und $Nb_7B_6C_3$, deren Kristallstruktu-ren sich wie in einem Baukastensys-

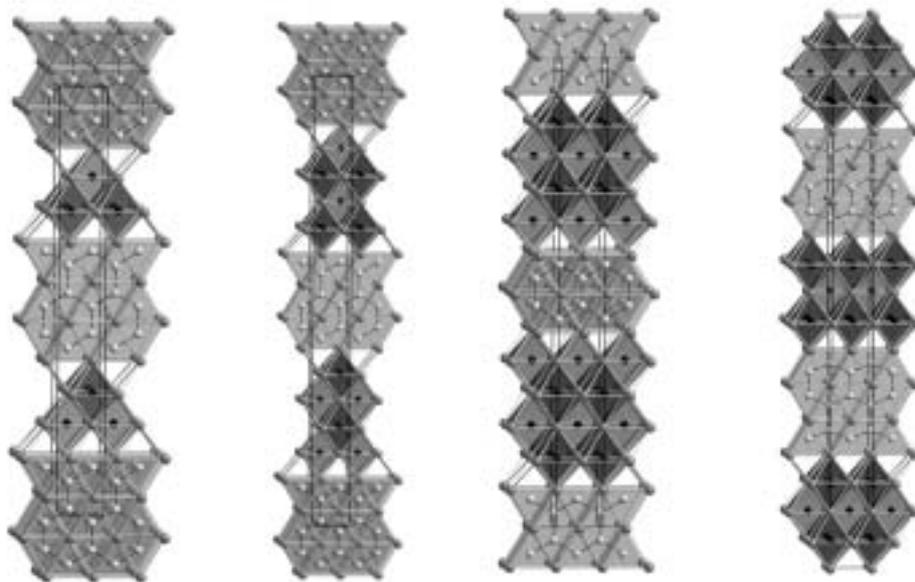


Abb. 4. Kristallstrukturen von Nb_3B_4 , Nb_2B_3 , $Nb_3B_2C_2$, $Nb_7B_4C_4$ (von links nach rechts).

tem aus Strukturmotiven von Nb_3B_4 und Nb_2B_3 sowie NaCl-artigen Motiven von NbC durch schichtartigen Aufbau mit variablen Schichtdicken zusammensetzen (Abbildung 4).¹⁸⁾ In den Silicidcarbiden der Formel $Ln_3Si_2C_2$ ($Ln = Y, Pr, Tb, Dy$) führen homonukleare Bindungswechselwirkungen im Anionenteilgitter – Zickzack-Ketten von Si-Atomen und C_2 -Hanteln – dagegen zu zwei Überstrukturen, die sich durch die relative Orientierung der C_2 -Hanteln voneinander unterscheiden. In erster Näherung können sie durch die Formel $(Ln^{3+})_3(Si^{3-})_2(C_2^{3-})$ mit 2,5-facher Bindungsordnung in den C_2 -Paaren beschrieben werden.¹⁹⁾ Diesen Verbindungen mit homonuklearen Wechselwirkungen stehen solche wie $Gd_4B_3C_4$ gegenüber, dem ersten Seltenerdmetall-Borocarbide mit zwei Nichtmetall-Anordnungen in Form von eindimensionalen (1-D) verzweigten BC_∞ -Ketten und null-dimensionalen (0-D) linearen, quasmolekularen CBC-Einheiten. Wo das überschüssige Elektron pro Formeleinheit, das in der ionischen Grenzformel $(Gd^{3+})_4(BC_2^{5-})(BC_3^{3-})_2e^-$ zum Ausdruck kommt, lokalisiert ist, war anhand von Rechnungen nicht eindeutig zu klären, jedoch steht ohne Zweifel, dass diese Gruppe von Verbindungen durch starke Metall-Nichtmetall-Wechselwirkungen geprägt wird.²⁰⁾

Nitride

◆ Ähnliche Struktur motive treten auch in Boronitriden wie $La_6B_4N_{10}$ auf, in dem gleich drei unterschiedliche anionische Fragmente aus der h-BN-Struktur vorliegen: cyclische $(B_3N_6)^{9-}$ -Ionen mit drei exocyclischen N-Atomen, carbonatanaloge $(BN_3)^{6-}$ -Einheiten und isolierte N^{3-} -Ionen, wobei alle N-Atome in einer für alle bekannten Lanthannitridoborate typischen Weise in Form quadratischer Pyramiden von Metallatomen umgeben sind.²¹⁾ Die Fülle an Nitridoboraten ist inzwischen enorm und reicht bis hin zu Orthonitridoborat-Ionen $(BN_3)^{6-}$ in Oxonitridosilicat-Käfigen wie in den Verbindungen $Ba_4Ln_7[Si_{12}N_{23}O][BN_3]$ mit $Ln = Pr, Nd$ und Sm .²²⁾ Aber auch unter den binären Nitriden gibt es im Jahr 2001 Highlights. So konnte das zu molekularem Sauerstoff und dem C_2^{4-} -Anion isoelektronische N_2^{2-} -Ion gleich in zwei Verbindungen nachgewiesen werden: BaN_2 ²³⁾ und SrN_2 ,²⁴⁾ die beide entweder aus den Elementen (BaN_2) oder aus Sr_2N durch Reaktion mit N_2 unter einem Druck von ca. 5500 bar phasenrein hergestellt werden konnten. Auf der Basis von Röntgen- und Neutronenpulverbeugungsdaten konnten die Strukturen der beiden Verbindungen verfeinert werden. Sie kristallisieren nicht isotyp zueinander, BaN_2 im mo-

noklinen ThC_2 -Typ und SrN_2 tetragonal, isotyp zu den entsprechenden Modifikationen der Erdalkalimetall-Acetylide. Auch wird über SrN berichtet, das bei N_2 -Drücken von 400 bar entsteht, de facto ein Nitrid-Diazonid der Formel $(Sr^{2+})[N^{3-}]_2[N_2^{2-}]$ ist und möglicherweise in einem Teilschritt des Haber-Bosch-Verfahrens bei der Wirkungsweise des Katalysators eine Rolle spielt.²⁴⁾

Viele Nitride sind interstitielle Verbindungen, in denen N^{3-} -Ionen in der Struktur ordnen. Unter den Verbindungen mit Defektordnung sei hier nur exemplarisch auf die sehr detaillierte Arbeit zur N-Ordnung in $\epsilon-Fe_3N_{1+x}$ ²⁵⁾ und zur H(D)-Ordnung bei tiefen Temperaturen in $\alpha-ZrCr_2D_{0,66}$ ²⁶⁾ verwiesen. Letztere Verbindung zeichnet sich durch das niedrigste Wasserstoff-zu-Metall-Verhältnis unter den bekannten, sich von den Laves-Phasen ableitenden Strukturen aus, die einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang zeigen.

Intermetallische Verbindungen

◆ Auch unter den intermetallischen Verbindungen ist die Fülle richtungsweisender Arbeiten im Jahr 2001 enorm. Die bei den intermetallischen Phasen auftretende Strukturvielfalt kann beispielsweise im Falle der AlB_2 -verwandten Verbindungen kompakt in Form von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend vom Aristotyp AlB_2 mit Hilfe des Bärnighausen-Formalismus beschrieben werden.²⁷⁾ Anwendung finden solche Symmetrie-Stammbäume z. B. bei Druck-induzierten Phasenumwandlungen des Ytterbiums in der Phase $YbGa_2$.²⁸⁾ Bei Drücken oberhalb 22(2) GPa wandelt sich $YbGa_2$ vom $CaIn_2$ -Typ in eine Hochdruck-Modifikation vom UHg_2 -Typ mit einem Wechsel der Oxidationsstufe von +2 nach +3 um. Begleitet wird der Phasenübergang von einer Umwandlung des 3-D-Ga-Netzwerkes der Niederdruck-Struktur in 2-D-Ga-Netze der Hochdruck-Struktur. Das höhere Homologe des Galliums, Indium, machte im Jahr 2001 ebenfalls mehrfach von sich reden, z. B. in Form der neuen supraleitender Heavy-Fermionen-

Verbindungen CeIrIn_5 und CeRhIn_5 .²⁹⁾ Der Quasi-2-D-Charakter dieser beiden Verbindungen zeigt sich auch in der Sn-reichsten Phase des Systems Ba-Sn, der supraleitenden Verbindung BaSn_5 ³⁰⁾ mit neuen Motiven in der Sn-Teilstruktur (Abbildung 5). Bandstruktur- und Elektronenlokalisierungsfunktion(ELF)-Rechnungen weisen dabei auf ein Van-Hove-Singularitäts-Szenario hin und belegen die besondere Rolle von freien Elektronenpaaren in intermetallischen Verbindungen. Die Strukturvielfalt der intermetallischen Phasen kann beliebig groß werden, wie die Strukturen der Quasikristalle sehr deutlich belegen. Auf die besondere Rolle von I3-Clustern, einer Struktureinheit aus drei über gemeinsame Ecken verknüpfter Icosaeder ($12^{5,0}$), I13- und Mackay-Clustern beim Verständnis von Quasikristallen des Mackay-Cluster-Typs weisen Kreiner und Spiekermann in ihrer Analyse der

Prismen) erst den dritten Typ von geschlossenen Ge-Clustern bilden.³³⁾

Auch die Struktur einer neuen Hochtemperatur/Hochdruck-Form der Verbindung LiGe konnte bestimmt werden, die gegenüber der tetragonalen „Near-Zintl“-Phase HD-LiGe mit einer 4+2-Koordination dreibindiges Ge in Form isolierter hexagonaler Kanäle enthält und als „echte“ Zintl-Phase anzusprechen ist.³⁴⁾

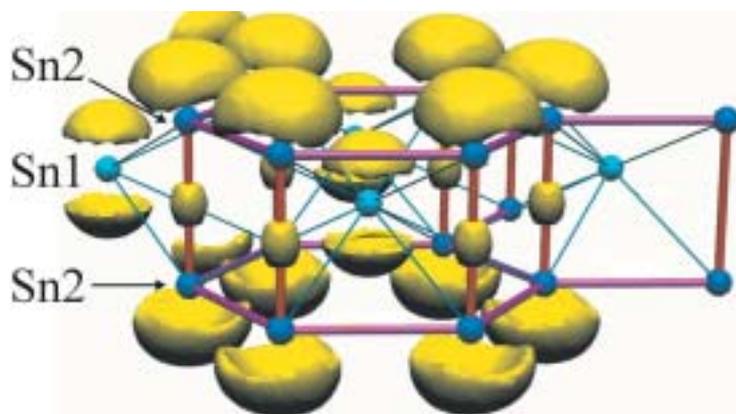
Fullerene

◆ Aufgrund der Einfachheit und Schönheit ligandenfreier homoatomarer Polyeder und ihrer Funktion als Elektronenreservoirs sieht Fässler Parallelen zwischen Zintl-Ionen und Fullerenen.³⁵⁾ Auch diese blieben 2001 weiter Gegenstand intensiver Forschungen. Unter den Publikationen zu diesem Thema beeindruckten die Strukturbestimmungen am Fullerenid $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_9]\text{C}_{70} \cdot 7\text{NH}_3$, welches

Strukturbestimmung

◆ Wie bereits erwähnt, gewinnt die Strukturbestimmung in Verbindung mit der Verfeinerung von Pulverdaten immer mehr an Bedeutung. Immer komplexere Probleme können angegangen werden, wie drei Beispiele zeigen: So gelang es durch Vergleich von simulierten und gemessenen hochaufgelösten rasterelektronenmikroskopischen (REM) Bildern die Struktur neuer, durch geordnete Verwachsung von $\text{Ba}(\text{Nb,Zr})\text{O}_3$ und NbO entstandener Verbindungen zu lösen. Die Vertreter dieser Gruppe bilden eine homologe Reihe der Formel $\text{Ba}_n(\text{Nb,Zr})_{n+3m}\text{O}_{3(n+m)}$, wobei n und m die Dicke der Perowskit- bzw. der NbO-Schichten bezeichnen.³⁹⁾ Natürlich finden auch die traditionellen Direkten Methoden zahlreiche Anwendung, wie in der Bestimmung des neuen Strukturtyps von Gd_3Pd_7 .⁴⁰⁾ Manchmal führen aber auch Überlegung und Intuition zum gewünschten Ziel, wie im Fall der Verbindung Re_3O_{10} ⁴¹⁾ – eine Untersuchung, die nun wesentlich mehr Licht in das Dickicht der beschriebenen Rheniumoxid-Phasen bringen dürfte.

Als weiterer methodisch bedingter Trend im Jahr 2001 lässt sich die Strukturbestimmung zahlreicher inkommensurabel modulierter (IC-) Phasen und Composit-Strukturen festhalten. Unter den zahlreichen sehr guten Arbeiten zu diesem Thema sei hier nur exemplarisch auf zwei verwiesen: So konnten nun erstmalig die Strukturen neuer ternärer IC-Phasen im System Cr-Mo-Ge, $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Ge}_{\approx 1.75}$ mit $x = 0.65$ und 0.84 , durch die Behandlung in einem 3+1-D-Formalismus befriedigend mit dem Programm JANA verfeinert werden.⁴²⁾ Die Vorteile der Beschreibung von Strukturen in höherdimensionalen Räumen wird auch deutlich am Beispiel der Strukturverfeinerung zweier neuer Composit-Verbindungen der hexagonalen Perowskit-Familie mit den Formeln $\text{Eu}_{8/7}\text{Ti}_3\text{S}_3$ und $\text{Sr}_{8/7}\text{Ti}_3\text{S}_3$.⁴³⁾ Die Behandlung dieser inkommensurabel kristallisierenden Verbindungen in einer (3+1)-D-Raumgruppe bringt hier eine deutli-



Kristallstruktur von $\varepsilon\text{-Ag}_{7+x}\text{Mg}_{26-x}$ mit $x \approx 1$ hin.³¹⁾ In einem neuen, spektakulären Arrangement finden sich einfach überkappte, pentagonale Antiprismendoppel und Friauf-Polyederdoppel in der Struktur von $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$, einem neuen Approximanten für die seltenen binären Quasikristalle des Typs $\text{MCd}_{5.7}$ ($M = \text{Ca}, \text{Yb}$).³²⁾ Unter den vielen neuen und interessanten Zintl-Phasen sind beispielsweise die Phase RbLi_7Ge_8 , in deren Struktur neben Ge_4^{4-} -Tetraedern neuartige Cluster Ge_{12}^{12-} in Form gekappter Tetraeder vorkommen, die nach Ge_4^{4-} (Tetraeder) und *nido*- Ge_9^{4-} (einfach überkappte Anti-

linear-polymere, über je ein Kohlenstoffatom aus zwei gegenüberliegenden Fünfringen verknüpfte $(\text{C}_{70}^{2-})_{\infty}$ -Ketten der Symmetrie C_2 enthält und bei dem alle C-Atome des Fullerenkäfigs anhand von Einkristalldaten lokalisiert und verfeinert werden konnten,³⁶⁾ sowie am endohedralen Metallofulleren $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, in welchem eine perfekte pentagonal-dodekaedrische Ladungsdichte von La_2 in einem ikosaedrischen $I_h\text{-C}_{80}$ -Käfig zu finden war.³⁷⁾ In der letztgenannten Verbindung wurden die experimentellen Pulverdaten mit einer Maximum-Entropie-Methode/Rietveld-Kombination³⁸⁾ gelöst und verfeinert.

Abb. 5. 3-D-Iso-ELF-Fläche auf der Basis der LMTO-Valenzelektronendichte bei einem Iso-ELF-Wert von 0,77 für die Verbindung BaSn_5 . ELF = Elektronenlokalisierungsfunktion, LMTO = Linear Muffin Tin Orbital.

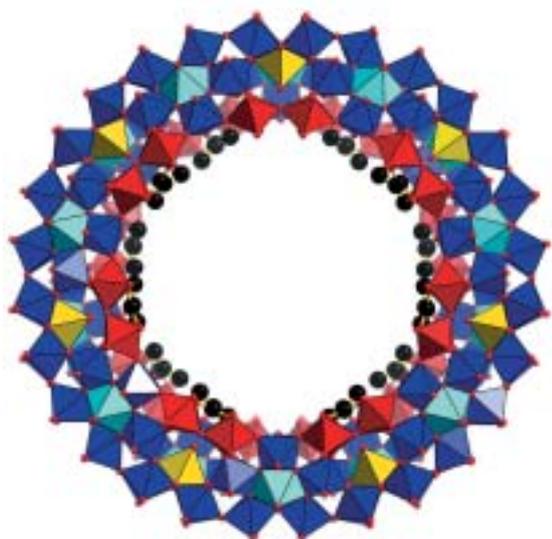


Abb. 6. Riesensrad-förmiges Polyoxomolybdat-Cluster-Anion (Formel siehe Text) in Polyederdarstellung (Polyoxometallat-Teil) und zum Teil in Kugel-Stab-Darstellung.

che Reduzierung der Zahl der freien Parameter in der Verfeinerung.

Weitere Highlights brachte im Jahr 2001 der Einsatz von Flächendetektoren in der röntgenographischen Strukturbestimmung, ohne die heutzutage die Bestimmung äußerst komplexer Kristallstrukturen in einer vertretbaren Zeitspanne nicht möglich wäre. Besonders supramolekulare Verbindungen und solche mit mikro-, meso- oder nanoporösen Strukturen profitieren von diesem Trend. Gerade diese Gruppen von Verbindungen wurden im letzten Jahr wegen ihres großen Anwendungspotenzials z. B. in der Katalyse sehr intensiv untersucht. So führten beispielsweise Solvothermalsynthesen der Verbindung $[N(nBu)_4]_8[V_{24}O_{24}(C_4O_4)_{12}(OCH_3)_{32}]$ in Methanol zu einem 24-kernigen,

würfelförmigen Quadrato-Oxo-Vanadium(IV)-Käfig, durch den die in dessen Hohlräume eingelagerten Tetra-n-butylammonium-Kationen untereinander vernetzt werden.⁴⁴⁾ Ebenfalls aus einer Lösung, und zwar von Na-Molybdat und Cysteinhydrochlorid, kristallisiert die Verbindung $Na_3[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{48}(HO_2C-(NH_3^+)-HC-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_3^+)-COO)_{11}] \cdot x H_2O$ mit $x \approx 250$, in der als bestimmendes Strukturmotiv nanoskalige, ringförmige „Riesensräder“ auftreten, die durch Kondensation von 154 Mo-Atom-zentrierten Polyedern und dem Oxidationsprodukt des Cysteins entstanden sind (Abbildung 6). Die 11 $H_2Cystin^+$ -Liganden sind dabei an der inneren Oberfläche des Riesensrades lokalisiert und zeigen die Möglichkeit des gezielten Austausches von Liganden in Polyoxometallaten mit dem Ziel des Einbringens anderer Gastmoleküle auf.⁴⁵⁾

Festkörpereigenschaften

◆ Spektroskopische In-situ-Methoden erlauben faszinierende Einblicke in die an Festkörperoberflächen ablaufenden Reaktionsprozesse und eröffnet neue Möglichkeiten der Kontrolle katalysierter Reaktionen auf atomarer Ebene. Das sich rasant entwickelnde Gebiet der Nanoröhren und Nanodrähte zeigt immer neue Anwendungspotentiale auf. Die Weiterentwicklung von Festoxid-Brennstoffzellen soll den Betrieb bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen und erfordert die Entwicklung verbesserter Funktionswerkstoffe. Ein neues supraleitendes Material hat die wissenschaftliche Welt in Erstaunen versetzt.

Oberflächeneigenschaften

◆ Das Studium von Modellreaktionen an Festkörperoberflächen ist unerlässlich für das Verständnis heterogen katalysierter Prozesse. Dafür stehen leistungsfähige spektroskopische Methoden zur Verfügung, mit denen

Oberflächenprozesse in situ und teilweise in Echtzeit abgebildet werden können. Ein eindrucksvolles Experiment gelang Wolff et al.⁴⁶⁾ zur Oxidation von CO an einer Pt(110)-Oberfläche. Durch lokales Aufheizen der Oberfläche mit einem Laser konnten Muster von Reaktionsfronten nach Belieben gebildet, zerstört und beeinflusst werden. Die räumlich-zeitliche Musterbildung wurde in Echtzeit mit Ellipsomikroskopie beobachtet. Es war sogar möglich, einen auf der Oberfläche wandernden CO-Puls zwischen zwei „Hitzewänden“ einzuschließen und an diesen zu reflektieren (Abbildung 7). Dass räumlich-zeitliche Reaktionsmuster auch chemisch verändert werden können, zeigten Kim et al. für die gleiche Umsetzung.⁴⁷⁾ Dabei entstehende chemische Turbulenzen ließen sich durch eine verzögerte Rückkopplung des CO-Partialdruckes kontrollieren und unterdrücken. Auch eine elektrochemische Reaktion, die Reduktion von Periodat auf einer Au(111)-Oberfläche, lieferte unter bestimmten Bedingungen Reaktionsmuster, in diesem Fall Turing-Strukturen.⁴⁸⁾

Eine andere Art von Reaktionsfront wurde an Yttrium-dotiertem Zirconiumdioxid (YSZ) beobachtet, das mit einer mikrostrukturierten Platin-Dünnschichtelektrode belegt war.⁴⁹⁾ Bei anodischer Polarisation wird das Zirconiumdioxid ausgehend von der Dreiphasengrenze reduziert. Die daraus resultierende erhöhte Elektronendichte äußert sich in einer reduzierten Elektronenaustrittsarbeit und konnte mit Photoelektronen-Emissionsmikroskopie (PEEM) orts- und zeitaufgelöst abgebildet werden (Abbildung 8).

Wie wertvoll In-situ-Techniken in der Katalysatorforschung sein können, zeigt auch eine Untersuchung an einem hochwirksamen Barium-Ruthenium-Katalysator auf Bornitrid-Substrat für die Ammoniaksynthese. Bisher ließ sich die Wirkung des Katalysators nicht schlüssig erklären, denn konventionelle TEM-Untersuchungen im Vakuum ergaben, dass die Ruthenium-Körner mit einer Bornitrid-Schicht umhüllt waren. Erst In-situ-TEM enthüllte, dass sich die BN-



Abb. 7. Einschluss und Reflexion eines einzelnen CO-Pulses auf einer Pt(110)-Oberfläche zwischen zwei mit einem Laser erzeugten „Hitzewänden“. Bedingungen: $p(O_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar, $p(CO) = 5,1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 479$ K. Das Bild wurde 66 Sekunden nach der Bildung der „Wände“ aufgenommen und ist Teil einer Serie von sechs Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten.

Schicht bei höherer Temperatur und in Kontakt mit einem H₂/N₂-Gemisch auflöst und statt dessen geringe Mengen des Barium-Promotors auf der Katalysatoroberfläche zu finden sind.⁵⁰⁾

Dass auch das Fehlen katalytischer Aktivität vorteilhaft eingesetzt werden kann, belegt die Entwicklung eines neuartigen Sensors für die Detektion von NO_x in einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch.^{51,52)} Der Sensor entfernt zunächst elektrochemisch den molekularen Sauerstoff über eine gemischtleitende Gd_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ}-Membran aus dem Gasgemisch, ohne dass dabei NO_x katalytisch umgesetzt wird. In einem zweiten Schritt wird dann das NO_x an einer Platinelektrode vollständig reduziert und dessen Konzentration über die Menge des freigesetzten Sauerstoffs amperometrisch bestimmt.

Seit Jahren ist die Austauschkinetik von Sauerstoff an Oxidoberflächen ein vielbeachtetes Thema. An Fe-dotiertem SrTiO₃ wurde nun zum ersten Mal beobachtet, dass sich der Sauerstoffeinbau durch UV-Bestrahlung beschleunigen lässt. Die Ausbaugeschwindigkeit blieb dagegen nahezu unbeeinflusst.⁵³⁾

Nicht unerwähnt bleiben soll eine Entwicklung bei Lithiumbatterien. Die Oberflächeneigenschaften von Graphitanoden sind die Ursache für irreversible Kapazitätsverluste. Durch Oberflächenmodifikation mit reaktiven Gasen⁵⁴⁾ oder Silylierung in nichtwässrigen Lösungen⁵⁵⁾ konnten diese Verluste weitgehend reduziert werden.

Nanostrukturierte Festkörper

◆ Nanodrähte und -röhrchen haben ein faszinierendes Gebiet mit vielen Anwendungsmöglichkeiten, z. B. in der Mikroelektronik und -sensorik erschlossen. Cui et al. fixierten einen Bor-dotierten Silicium-Nanodraht mit beiden Enden auf einem oxidierten Silicium-Substrat⁵⁶⁾. Wird die Oberfläche des Drahtes mit 3-Aminopropyltriethoxysilan belegt, dann entsteht ein pH-Sensor, der im Prinzip wie ein Feldeffekttransistor wirkt: Bei abnehmendem pH-Wert werden die Silan-Moleküle und die Si-O-

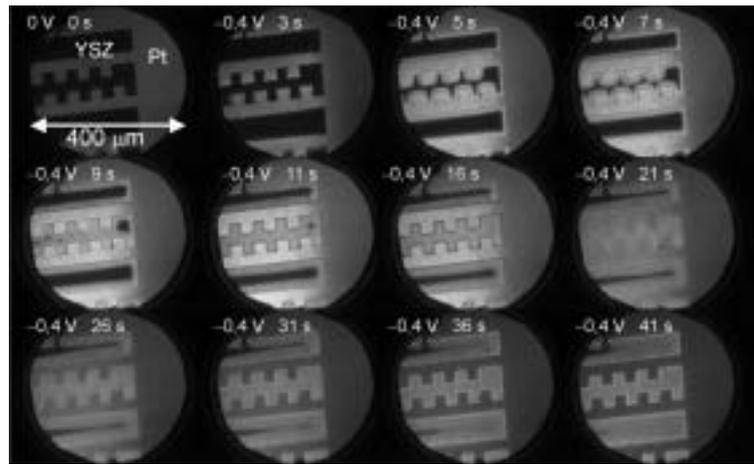


Abb. 8. Fortschreitende Reduktionsfront auf einer ZrO₂-Oberfläche, ausgehend von einer mikrostrukturierten, anodisch polarisierten Pt-Elektrode ($\Phi = -0,4$ V).

Gruppen an der Oberfläche des Stäbchens zunehmend protoniert und fungieren als positive Gate-Elektrode (Abbildung 9). Durch Verarmung an positiven Ladungsträgern im Nanodraht vermindert sich daher dessen Leitfähigkeit. Mit Hilfe eines mit Biotin modifizierten Nanodrahts konnte auch die Dissoziationskonstante des Antigen/Antikörper-Komplexes Biotin/m-Antibiotin abgeschätzt werden. Die eingesetzten Sensoren waren nur wenige Mikrometer groß und eignen sich daher gut zur Integration in Arrays.

Stellvertretend für andere Anwendungen sei erwähnt, dass Nanodrähte auch als Laser verwendet werden können. Arrays aus Zinkoxid-Nanodrähten emittieren bei optischer Anregung nach dem Mechanismus der Exzitonen-Rekombination ultraviolette Laserstrahlung ($\lambda = 384$ nm).⁵⁷⁾

Volumeneigenschaften

◆ Es scheint, dass die Auswahl von Funktionsmaterialien für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) nicht mehr allein auf den Standardelektrolyten Yttrium-dotiertes Zirconiumdioxid (YSZ) ausgerichtet ist. Um die SOFC bei niedrigeren Temperaturen betreiben zu können, werden nun verstärkt Zellen mit Seltenmetall-dotiertem Ceroxid oder La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} (LSGM) als alternativem Sauerstoff-Festelektrolyt untersucht.⁵⁸⁾ Der exzellenten Ionenleitfähigkeit dieser Materialien stehen jedoch gravierende Schwächen gegenüber: Neben der geringen mechanischen Stabilität von LSGM ist die bei höheren Temperaturen starke Gallium-Abdampfung ein Problem.⁵⁹⁾ Ceroxid wird unter reduzierenden Bedingungen ein Gemischtleiter, wo-

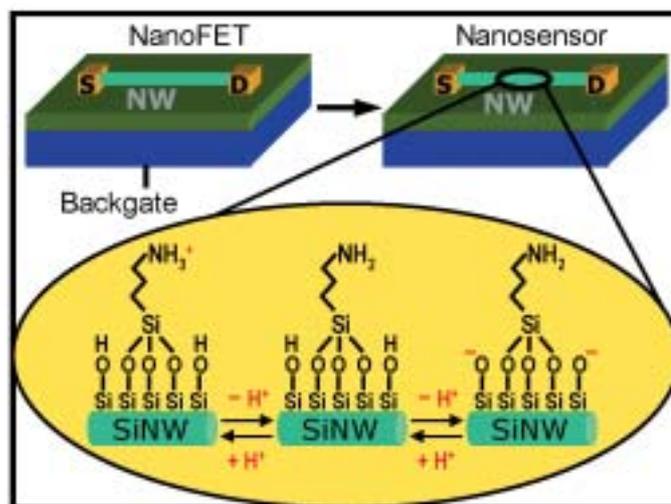


Abb. 9. Ein Si-Nanodraht-sensor für die pH-Messung, schematische Darstellung. Der Sensor funktioniert wie ein Feldeffekt-Transistor (links), wobei an der Drahtoberfläche fixierte Silan-Moleküle die Funktion der Gate-Elektrode übernehmen (rechts).

bei allerdings die elektrolytische Domäne durch geeignete Dotierung erweitert werden kann.

Ein alternativer Elektrolyt zieht die Entwicklung von kompatiblen Elektroden nach sich. Bei der Kathodenentwicklung würde man gerne das herkömmliche, Strontium-dotierte Lanthanmanganat (LSM) durch einen Gemischtleiter mit hoher Ionenleitfähigkeit wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) oder ein entsprechendes Oxid auf Eisen-Basis (LSF) ersetzen, um den Sauerstofftransport zum Elektrolyten zu beschleunigen.^{60,61)} An einer dünnen LSC-Elektrode, auf LSGM als Elektrolyt aufgebracht, wurde der bevorzugte Weg des Sauerstoffeinbaus untersucht.⁶²⁾ Bei starker kathodischer Polarisierung wird LSC unter Erzeugung von Sauerstoffleerstellen partiell reduziert und erleichtert so den Sauerstofftransport durch das Volumen. Bei schwacher Polarisierung erfolgt der Transport des Sauerstoffs über Oberflächendiffusion und der Einbau geschieht überwiegend an der Dreiphasengrenze. Auf den ersten Blick erscheint es überraschend, dass auch beim schlecht ionenleitenden LSM Sauerstoff über das Volumen transportiert werden kann. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn die Elektrode hinreichend dünn ist und kathodisch polarisiert wird.⁶³⁾

Als Alternative zu den Sauerstoffelektrolyten bieten sich protonenleitende Oxide an, bei denen bisher allerdings hohe Protonenleitfähigkeit und hohe Stabilität gegenüber „sauen“ Gasen wie CO_2 schwer vereinbar waren. Kreuer et al.⁶⁴⁾ fanden nun, dass diese Eigenschaften bei Yttrium-dotiertem BaZrO_3 sehr wohl kombiniert werden können, da die Basizität des Gittersauerstoffs sowie die Beweglichkeit und die Bildungsenthalpie der Protonen durch die Dotierung kaum geändert wird.

Eine ganz andere Art von Elektrolyt nutzten Vennekamp und Janek.⁶⁵⁾ Ein Plasma, das zwischen einer Graphit-anode und einer Silberkathode in einer Chloratmosphäre gezündet wurde, diente zur anodischen Oxidation des Silbers, wobei sich eine Silberchlorid-Schicht bildete. Die Morpho-

logie dieser Schicht hängt stark von dem Verhältnis der Leitfähigkeiten von Plasma und AgCl -Schicht ab und konnte über die Temperatur eingestellt werden.

Gemischtleitende Oxide mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit sind nicht nur aufgrund ihrer Verwendung als SOFC-Kathoden interessant, sondern auch als Material für Permeationsmembranen zur Separation von Sauerstoff. Der Sauerstofftransport durch solche Membranen ist oft durch die Oberflächen-Austauschreaktionen limitiert. Für die Oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ wurden die Austauschkinetik und der Volumentransport untersucht.⁶⁶⁻⁶⁹⁾ An dünnen, geträgerten LSC-Schichten wurde unterhalb von 900°C ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Sauerstoffleerstellen gefunden.⁷⁰⁾ Zunehmend stärker wendet sich das Interesse nun auch Oxiden zu, die strukturell mit Perovskiten verwandt sind, wie $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$ ⁷¹⁾ oder auch $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$,^{72,73)} bei dem Hyperstöchiometrie und Transport über interstitiellen Sauerstoff vermutet wird.

In-situ-Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS) ist eine der wichtigsten Methoden, wenn lokale Umgebungen in Festkörpern untersucht werden. XAS-Experimente zur Defektstruktur von nichtstöchiometrischem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$ bestätigten ein anhand von früheren, thermogravimetrischen Messungen erstelltes Defektmodell.⁷⁴⁾ Die darin postulierten (4:1)-Cluster aus tetravalentem Eisen und vier Leerstellen weisen darauf hin, dass dieses Oxid als „verdünntes Wüstit“ angesehen werden kann.

Eine interessante Weiterentwicklung gab es bei Materialien, die als piezoelektrische Resonatoren eingesetzt werden können. Bisher benutzte Resonatormaterialien (z. B. Quarz) können aufgrund von Phasenumwandlungen nicht bei Temperaturen über 450°C eingesetzt werden. Das nun untersuchte Langasit ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)^{75,76)} unterliegt dagegen bis zu seiner Schmelztemperatur bei 1470°C keinerlei Phasenumwandlungen und zeigt Oszillatio-

nen bis zu einer Temperatur von 900°C . Die Stöchiometrieänderung eines auf den Resonator aufgetragenen, dünnen Films aus TiO_{2-x} kann zur Detektion des Sauerstoffpartialdrucks genutzt werden. Der aus der Massenänderung der Schicht resultierende Frequenzshift des Resonators kann noch bei 600°C gemessen werden.

Eine andere Verbindungsklasse sei noch kurz angesprochen: Silicobor-Carbonitride sind Verbindungen mit besonderer chemischer und mechanischer Stabilität bei extremen Temperaturen. Wang et al. berichteten nun über die precursorgestützte Synthese von drei neuen amorphen Si-C-B-N-Verbindungen, die der Kristallisation bis zu 1700°C widerstehen und sich erst oberhalb von 2200°C zersetzen.⁷⁷⁾

Intermetallische Verbindungen als Werkstoffe

◆ Ungebrochen ist das Interesse an geordneten intermetallischen Phasen aufgrund ihrer potentiellen Anwendungen als Hochtemperaturwerkstoffe. Die mechanischen Eigenschaften dieser Verbindungen bei hohen Temperaturen sind stark von der Diffusion bestimmt; dementsprechend beschäftigen sich viele Arbeiten mit diesem Thema. So fanden Ikeda et al. durch Tracerexperimente an einkristallinem $\gamma\text{-TiAl}$ mit Aluminium-Überschuss, dass die Diffusion von Titan aufgrund der Schichtstruktur dieses Materials anisotrop ist.⁷⁸⁾ Innerhalb der Ti-Schichten bewegt sich Ti wesentlich schneller als senkrecht dazu. Während die meisten Diffusoren in intermetallischen Verbindungen über einen weiten Temperaturbereich hinweg Arrhenius-Verhalten zeigen,⁷⁹⁾ ist dies interessanterweise für Ti und Fe in $\gamma\text{-TiAl}$ ^{80,81)} nicht der Fall. Eine Erklärung ergibt sich aus der Untergitterpräferenz der beiden Metalle: Fe kann in beiden Untergittern diffundieren, und Ti bildet eine erhebliche Zahl an beweglichen Antisite-Defekten im Al-Untergitter, während andere Elemente nur in einem der beiden Untergitter diffundieren. Die diffusionsgestützte Bewegung von Verset-

zungen in γ -TiAl ist ein weiterer Mechanismus, der für die Degradation der mechanischen Eigenschaften bei höherer Temperatur verantwortlich ist.⁸²⁾

Bezüglich der Diffusion in der Verbindung FeAl mit B2-Struktur wird seit längerem diskutiert, ob Eisen durch einen direkten Sprung zum nächsten Fe-Gitterplatz wandert oder den Umweg über einen Al-Gitterplatz nimmt. Messungen mit der Methode der Kernresonanzstreuung mit Synchrotron-Strahlung weisen⁸³⁾ tatsächlich auf einen solchen indirekten Mechanismus hin.⁸⁴⁾ Ob dies allerdings unter (energieintensiver) Bildung von Al-Leerstellen oder durch einen konzertierten Doppelsprung-Mechanismus geschieht, ist noch nicht geklärt.⁸⁵⁾

Überraschung bei tiefen Temperaturen: MgB_2 als neuer metallischer Supraleiter

◆ Während sich Elektronenloch-dotiertes C_{60} anschiebt, den oxidischen Hochtemperatur-Supraleitern (HTSC) den Rekord der höchsten Übergangstemperatur abzugeben,⁸⁶⁾ haben die Tieftemperatur-Supraleiter einen neuen Star: MgB_2 zeigt metallisches Verhalten und wird bei etwa 39 K supraleitend,^{87,88)} was etwa doppelt so hoch ist wie bei allen übrigen metallischen Supraleitern. Dies ist deshalb so bemerkenswert, weil nach der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer für die Supraleitung (BCS-Theorie) die verantwortlichen Elektron-Phonon-Paare oberhalb von 30 K zerfallen müssten. Allerdings zeigt MgB_2 ansonsten die Eigenschaften eines „normalen“ BCS-Supraleiters. Während bei HTSCs die Leitung in Ebenen stattfindet, ist Magnesiumdiborid ein dreidimensionaler Supraleiter, was für potentielle technische Anwendungen von Vorteil ist. Durch Protonenbeschuss können Defekte in diesem Material induziert werden, was das Zusammenbrechen der Supraleitung in einem stärkeren Magnetfeld verhindert.⁸⁹⁾ Dieses Problem verschließt den oxidischen HTSC bisher viele technische Anwendungen.

Klaus Stöwe
 Institut für Anorganische und
 Analytische Chemie und Radiochemie
 der Universität des Saarlandes
 k.stoewe@mx.uni-saarland.de
 Michael Schroeder
 Institut für Physikalische Chemie
 der Rheinisch-Westfälischen
 Technischen Hochschule Aachen
 schroeder@rwth-aachen.de

- 1) R. Marx, R. M. Ibberson, Solid State Sci. 2001, 3, 195.
- 2) W. Klein, M. Jansen, Z. Naturforsch. B 2001, 56, 287.
- 3) A.-V. Mudring, M. Jansen, Z. Naturforsch. B 2001, 56, 433.
- 4) M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2112.
- 5) I.-C. Hwang, K. Seppelt, Angew. Chem. 2001, 113, 3803.
- 6) W. Grochala, R. Hoffmann, Angew. Chem. 2001, 113, 2816.

- 7) H. Mattausch, O. Oeckler, C. Zheng, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1523.
- 8) M. Ruck, Angew. Chem. 2001, 113, 1222.
- 9) M. Ruck, Solid State Sci. 2001, 3, 369.
- 10) S. Debus, B. Harbrecht, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 431.
- 11) P. Subramanya Herle, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 2001, 40, 1858.
- 12) F. Meng, T. Hughbanks, Inorg. Chem. 2001, 40, 2482.
- 13) M. Schreyer, M. Jansen, Solid State Sci. 2001, 30, 25.
- 14) M. Tampier, D. Johrendt, J. Solid State Chem. 2001, 158, 343.
- 15) E. Gaudin, H. J. Deiseroth, T. Zaiß, Z. Kristallogr. 2001, 216, 39.
- 16) F. R. Wagner, K. Stöwe, J. Solid State Chem. 2001, 157, 193.
- 17) A. Hammerschmidt, A. Lindemann, C. Köster, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2121.
- 18) H. Hillebrecht, K. Gebhardt, Angew. Chem. 2001, 113, 1492.
- 19) W. Jeitschko, M. H. Gerdes, A. M. Witte, U. c. Rodewald, J. Solid State Chem. 2001, 156, 1.
- 20) C. Jardin, O. Oeckler, H. Mattausch, A. Simon, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, Inorg. Chem. 2000, 39, 5895.
- 21) H. Jing, J. Pickardt, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2070.
- 22) M. Orth, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Schnick, Chem. Eur. J. 2001, 7, 2791.
- 23) G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, Inorg. Chem. 2001, 40, 4866.
- 24) G. Auffermann, Y. Prots, R. Kniep, Angew. Chem. 2001, 113, 565.
- 25) A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, W. Kockelmann, J. Alloys Comp. 2001, 316, 21.
- 26) H. Kohlmann, F. Fauth, P. Fischer, A. V. Skripov, V. N., Kozhanov, K. Yvon, J. Alloys Comp. 2001, 327, L4.
- 27) R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, Z. Kristallogr. 2001, 216, 127.
- 28) U. Schwarz, R. Giedigkeit, R. Niewa, M. Schmidt, W. Schnelle, R. Cardoso, M. Hanfland, Z. Hu, K. Klementiev, Yu. Grin, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2249.
- 29) E. G. Moshopolou, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, J. Solid State Chem. 2001, 158, 25.
- 30) T. F. Fässler, S. Hoffmann, C. Kronseder, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2486.
- 31) G. Kreiner, S. Spiekermann, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2460.
- 32) C. P. Gómez, S. Lidin, Angew. Chem. 2001, 113, 4164.
- 33) S. Bobev, S. C. Sevov, Angew. Chem. 2001, 113, 1555.
- 34) J. Evers, G. Oehlinger, Angew. Chem. 2001, 113, 1085.
- 35) T. F. Fässler, Angew. Chem. 2001, 113, 4289.
- 36) H. Brumm, E. Peters, M. Jansen, Angew. Chem. 2001, 113, 2117.
- 37) E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Taninaka, H. Shinohara, Angew. Chem. 2001, 113, 3086.
- 38) M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, Z. Kristallogr. 2001, 216, 71.
- 39) G. Nilsson, G. Svensson, J. Alloys Comp. 2001, 314, 67.
- 40) C. Wannek, B. Harbrecht, J. Alloys Comp. 2001, 316, 99.
- 41) T. Hartmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Buhrmester, G. Wltschek, J. Galy, H. Fuess, J. Solid State Chem. 2001, 160, 317.
- 42) F. E. Rohrer, H. Lind, L. Eriksson, A.-K. Larsson, S. Lidin, Z. Kristallogr. 2001, 216, 190.
- 43) O. Gourdon, L. Cario, V. Petricek, J. M. Perez-Mato, M. Evain, Z. Kristallogr. 2001, 216, 541.
- 44) J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, Angew. Chem. 2001, 113, 4141.
- 45) A. Müller, S. K. Das, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, E. Diemann, E. Krickmeyer, J. Hormes, H. Modrow, M. Schindler, Chem. Commun. 2001, 655.
- 46) J. Wolff, A. G. Papatthanasious, I. G. Kevrekidis, H. H. Rotermund, G. Ertl, Science 2001, 294, 134.
- 47) M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund, G. Ertl, Science 2001, 292, 1357.
- 48) Y.-J. Li, J. Osolonovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G. Ertl, Science 2001, 291, 2395.
- 49) B. Luerßen, J. Janek, R. Imbihl, Solid State Ionics 2001, 141–142, 701.
- 50) T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe, C. J. H. Jacobsen, Science 2001, 294, 1508.
- 51) E. W. J. Römer, U. Nigge, T. Schulte, H.-D. Wiemhöfer, H. J. M. Bouwmeester, Solid State Ionics 2001, 140, 97.
- 52) T. Schulte, R. Waser, E. W. J. Römer, H. J. M. Bouwmeester, U. Nigge, H.-D. Wiemhöfer, J. Eur. Ceram. Soc. 2001, 21, 1971.
- 53) R. Merkle, R. A. De Souza, J. Maier, Angew. Chemie Int. Ed. 2001, 40, 2126.
- 54) H. Buqa, P. Golob, M. Winter, J. O. Besenhard, J. Power Sources 2001, 97–98, 122.
- 55) H. Buqa, C. Grogger, M. V. Santis Alvarez, J. O. Besenhard, M. Winter, J. Power Sources 2001, 97–98, 126.
- 56) Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, Science 2001, 293, 1289.
- 57) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science 2001, 292, 189.
- 58) B. C. H. Steele, J. Mater. Sci. 2001, 36, 1053.
- 59) W. Kunczewicz-Kupczyk, D. Kobertz, M. Miller, L. Singheiser, K. Hilpert, J. Electrochem. Soc. 2001, 148, E276.
- 60) T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, J. Electrochem. Soc. 2001, 148, A456.
- 61) K. Huang, J. Wan, J. B. Goodenough, J. Mater. Sci. 2001, 36, 1093.
- 62) Y. L. Yang, A. J. Jacobson, Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 776.
- 63) V. Brychzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, J. Maier, Solid State Ionics, im Druck.
- 64) K.D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, Solid State Ionics 2001, 145, 295.
- 65) M. Vennekamp, J. Janek, Solid State Ionics 2001, 141–142, 71.
- 66) S. Wang, A. Verma, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, B. Abeles, Solid State Ionics 2001, 140, 125.
- 67) S. Kim, S. Wang, X. Cheng, Y. L. Yang, N. Wu, A. Ignatiev, A. J. Jacobson, B. Abeles, J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 2398.
- 68) E. Bucher, W. Jantscher, A. Benisek, W. Sitte, W. Preis, I. Rom, F. Hofer, Solid State Ionics 2001, 141–142, 375.
- 69) Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nisiguchi, T. Ishihara, Y. Takita, Electrochem. Solid State Lett. 2001, 4, E13.
- 70) S. Stemmer, A. J. Jacobson, X. Chen, A. Ignatiev, J. Appl. Phys. 2001, 90, 3319.
- 71) V. V. Vashook, N. E. Trofimenko, H. Ullmann, L. V. Makhnach, Solid State Ionics 2000, 131, 329.
- 72) V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky, E. M. Naumovich, F. M. B. Frade, Solid State Ionics 2001, 143, 337.
- 73) F. Prado, T. Armstrong, A. Caneiro, A. Mantehiram, J. Electrochem. Soc. 2001, 148, J7.
- 74) F. Haaf, T. Buhrmester, M. Martin, Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, 3, 4806.
- 75) H. Fritze, H. Seh, H. L. Tuller, G. Borchardt, J. Eur. Ceram. Soc. 2001, 21, 1473.
- 76) H. Fritze, H. L. Tuller, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 976.
- 77) Z.-C. Wang, F. Aldinger, R. Riedel, J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84, 2179.
- 78) T. Ikeda, H. Kadowaki, H. Nakajima, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, Mater. Sci. Eng. 2001, A312, 155.
- 79) H. Mehrer, Mater. Trans. JIM 1996, 37, 1259.
- 80) C. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin, Acta Mater. 2000, 48, 589.
- 81) C. Herzig, T. Przeorski, M. Friesel, F. Hisker, S. Divinski, Intermetallics 2001, 9, 461.
- 82) F. Appel, Mater. Sci. Eng. A 2001, 317, 115.
- 83) Eine kurze Erklärung dieser Methode mit bewegten Bildern findet sich im Internet unter www.hmi.de/bereiche/SF/SF4/for/ad/ad-dp-i.html
- 84) G. Vogl, M. Hartmann, J. Phys. Condens. Matter 2001, 13, 7763.
- 85) J. Mayer, M. Fähnle, Defect Diffus. Forum 1997, 143–147, 285.
- 86) J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, Science 2001, 293, 2432.
- 87) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 2001, 410, 63.
- 88) M. Monteverde, M. Núñez-Regueido, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R. J. Cava, Science 2001, 292, 75.
- 89) Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, G. K. Perkins, M. Polichetti, T. J. Tate, R. Gwilliam, A. D. Caplin, Nature 2001, 411, 561.