

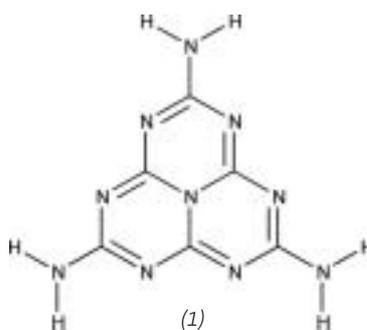
Festkörperchemie 2003

Metalle als Anionen, poröse Festkörper mit unerwarteten Gästen oder neue Verbindungen mit ungewöhnlichen Baugruppen – die präparative Seite der Festkörperchemie hatte auch 2003 viele Überraschungen zu bieten. Die Materialwissenschaften profitieren von Charakterisierungsmethoden in höchster Präzision und Feststoffen mit vielversprechenden optischen und elektronischen Eigenschaften.

Neue Verbindungen und Kristallstrukturen

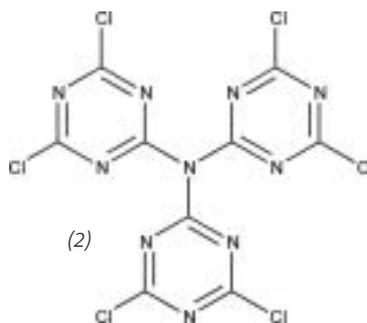
Diamant und C_3N_4

◆ Diamant ist immer noch das härteste Material (Vickers-Härte: 75–100 GPa) und für technische Anwendungen begehrt.¹⁾ Weit verbreitet ist die Darstellung von Industriediamanten aus Graphit unter hohem Druck (> 50 kbar) und bei hoher Temperatur (> 1773 K). Zwei neue Synthesewege für hochreine Diamantkristalle zeigte nun die chinesische Arbeitsgruppe um Chen auf. In einem Verfahren wird $MgCO_3$ für ca. 12 Stunden mit Natrium bei 773 K und ca. 870 bar in einem Autoklav reduziert.^{2a)} Dabei entstehen Kristalle mit bis zu 0,5 mm Kantenlänge bei einer Ausbeute von 6,6 Mol-% bezogen auf $MgCO_3$. Der Druck im Autoklav wird durch die Zersetzung von $MgCO_3$ in MgO und CO_2 aufgebaut. Das Gas befindet sich dabei im überkritischen Zustand, was essentiell für den Verlauf der Reaktion ist. Entsprechend gelingt die Synthese von Diamanten auch durch die direkte Reduktion von überkritischem CO_2 (ca. 810 bar) mit Natrium bei 713 K (Reaktionszeit: 12 Stunden) bei einer Ausbeute von 8,9 Mol-% bezo-



gen auf CO_2 .^{2b)} Die erhaltenen Kristalle haben eine maximale Kantenlänge von 0,25 mm und scheinen von sehr guter Qualität zu sein, wie Röntgenbeugung und Raman-spektroskopische Untersuchungen belegen.

Noch härter als Diamant sollte die β -Modifikation von C_3N_4 sein, dessen Synthese allerdings noch nicht gelang. Bei Niederdrucksynthesen durch Zersetzung von molekularen Vorläufern entstehen ausschließlich graphitische C_3N_4 -Modi-



fikationen ($g-C_3N_4$) mit geringerer Härte, deren Strukturen noch nicht gesichert sind. Schnick und Mitarbeiter haben sich nun des N-Heterocyclus Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazin, (1)) angenommen,³⁾ den bereits Pauling als möglichen Vorläufer für $g-C_3N_4$ vorgeschlagen hatte. Die Synthese von Melem gelingt durch Erhitzen von Vorläufermolekülen wie Cyanamid, Ammoniumdicyanamid, Dicyandiamid oder Melamin, was Hinweise auf seinen Bildungsmechanismus liefert. Die Kristallstruktur konnte auf der Basis von Röntgenpulverdaten gelöst und verfeinert werden; Festkörper-NMR-Untersuchungen belegen das Tautomer (1) mit drei Aminogruppen als die stabile Form. Versuche, Melem durch Erhitzen in $g-C_3N_4$ umzuwandeln, führten bisher nur zu röntgenamorphen Produkten, so dass weiterhin keine strukturellen Informationen über $g-C_3N_4$ vorliegen.

Eine Gruppe um Yaghi und Matzger hat aus einer ähnlichen Motivation heraus die Kristallstruktur von TDT (Tris(2,4-dichlor-1,3,5-triazin)amin, (2)) aufgeklärt, das ebenfalls ein Vorläufer für $g-C_3N_4$ sein könnte.⁴⁾ Basierend auf diesem Molekül belegen ihre theoretischen Untersuchungen, dass mögliche planare Strukturen von $g-C_3N_4$ weniger stabil sein sollten als 3D-Analoga.

Poröse Festkörper

◆ Poröse Festkörper wie Zeolithe, ihre Elementanaloge (AlPOs, SAPOs) und Koordinationspolymere (siehe Trendbericht „Koordinationschemie“, diese *Nachrichten*, S. 251) bilden eine sowohl unter strukturellen als auch unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten interessierende Stoffklasse. Manchmal ist es jedoch weniger der Wirt, d. h. das Gerüst, das Aufmerksamkeit erregt, sondern eher der Gast. So konnten in den Käfigen eines Calciumaluminats spektroskopisch isolierte Elektronen nachgewiesen werden.⁵⁾ Zur Darstellung wird die Ausgangsform des Aluminats $\text{C12A7} [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}](\text{O}^{2-})_2$, in der isolierte O^{2-} -Ionen 1/6 der Käfige besetzen, mit Calcium umgesetzt, wobei $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}](\text{e}^-)_4$ entsteht, in dem die Elektronen 1/3 der Käfige besetzen. Somit kann man diese Verbindung als ein anorganisches Elektrizitätsleitend auffassen. Dieses Elektrizitätsleitend ist thermisch und chemisch (sogar gegen Luft) stabil und kann in einkristalliner Form erhalten werden.

Ebenso überraschend sind einfach geladene Zn^+ -Ionen in den Käfigen eines Silicoalumophosphats (SAPO-CHA).⁶⁾ Das ungepaarte 4s-Elektron des Metalls wurde durch das Auftreten eines starken ESR-Signals und durch Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten belegt, die Curie-Weiss-Verhalten zeigen mit einer antiferromagnetischen Kopplung unterhalb 4 K. Die Synthese ist denkbar einfach: Bei 723 K wird die acide Form des Phosphats in einer geschlossenen Ampulle mit Zinkdampf behandelt.

Yaghi und Mitarbeitern gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines „Supertetraeders von Supertetraedern“ auf der Basis von CdS_4^{6-} - und InS_4^{5-} -Tetraedern.⁷⁾ Darin sind vier T4-Tetraeder, d. h. Tetraeder, die entlang einer Kante aus vier $\text{Cd}(\text{In})\text{S}_4$ -Tetraedern bestehen, über ihre Ecken zu einem weiteren Tetraeder verknüpft (Abbildung 1). Durch diesen hierarchischen Aufbau entsteht ein Hohlraum (Durchmesser 22,3 Å) im In-



Abb. 1. T2-Tetraeder aus vier T4-Tetraedern in $[\text{Cd}_{16}\text{In}_{64}\text{S}_{134}]^{4+}$ (die Ladung wird durch protonierte Templat-Moleküle ausgeglichen). Die Zahl hinter dem T gibt die Anzahl Tetraeder entlang einer Kante an, aus denen der Supertetraeder zusammengesetzt ist. Somit besteht der gezeigte Supertetraeder entlang einer Kante aus zwei T4-Tetraedern, die wiederum entlang einer Kante aus vier $\text{Cd}(\text{In})\text{S}_4^{6-/5-}$ -Tetraedern aufgebaut sind. Ein Hohlraum im Inneren des T2-Tetraeders ist durch eine rote Kugel deutlich gemacht.

neren des größeren Tetraeders, in dem sich Templatmoleküle befinden, die aber nicht ohne Zerstörung des Gerüsts entfernt werden können. Diese T2-Tetraeder von T4-Tetraedern sind in der Kristallstruktur entsprechend der 4₁- und 4₃-Achsen der Raumgruppe (I4₁/a) gepackt.

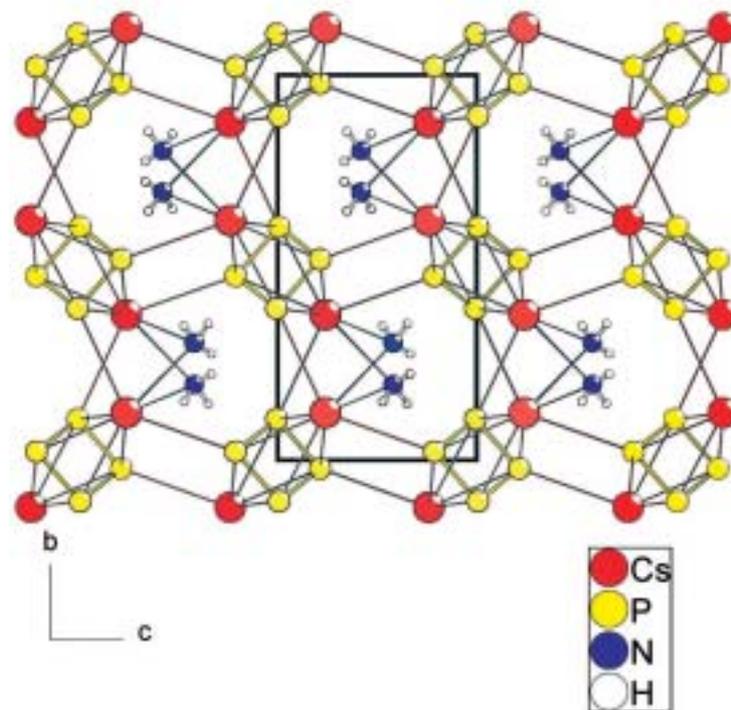
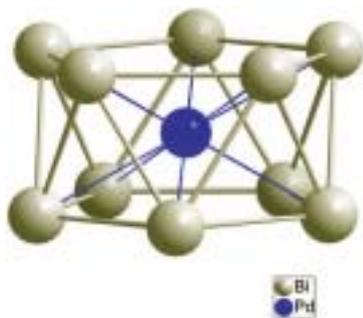


Abb. 2. Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ($\text{P2}_3/a$, $Z = 2$). Planare, nahezu quadratische P_4^{2-} -Anionen sind beidseitig von Cs^+ -Ionen überdacht, die zusätzlich zu weiteren P_4^{2-} -Anionen koordinieren. Die Koordinationssphäre der Cs^+ -Ionen wird durch zwei Ammoniak-Moleküle komplettiert.

Neues von der Pulverdiffraktometrie

◆ Die Strukturlösung und -verfeinerung auf Grundlage von Pulverdaten hat in den letzten Jahren einen ungeheuren Aufschwung erlebt. Bei der Strukturlösung bedient man sich entweder der Direkten Methoden oder der Realraum-Methoden. Für den Einsatz der Direkten Methoden ist es essentiell, genügend gut bestimmte Reflexintensitäten zu haben, um komplexere Strukturen lösen zu können. Bei komplizierten Strukturen kommt es meist zu einer starken Reflexüberlagerung, die zu Problemen bei der Strukturlösung mit Direkten Methoden führt. Fitch et al. konnten nun zeigen, dass man mit der anisotropen thermischen Ausdehnung diesem Problem beikommen kann.⁸⁾ Dazu muss die pulverförmige Probe bei verschiedenen Temperaturen vermessen werden. Da in den meisten Fällen die Gitterkonstanten einer Verbindung unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten haben, verschieben sich die Reflexe zueinander. Mit einer geeigneten Software (z. B. nach der Pawley-Methode) können nun die Inten-

Abb. 3.
 $[Pd@Bi_{10}]^{4+}$ -Cluster
 aus der Kristall-
 struktur des Sub-
 bromids $Bi_{14}PdBr_{16}$.
 Bandstrukturrechnungen belegen eine nur schwache Wechselwirkung des Pd^0 -Zentrums mit dem umgebenden pentagonal-antiprismatischen arachno-Cluster $[Bi_{10}]^{4+}$.



sitäten mit größerer Zuverlässigkeit aus den verschiedenen Messungen extrahiert werden. Dabei überwiegt die Genauigkeit bei der Reflexextraktion, die man durch diese Methode gewinnt, den Fehler durch den Einfluss der unterschiedlichen Messtemperaturen auf die Reflexintensitäten. Die Praktikabilität der Methode wurde anhand der Strukturaufklärung einer komplexen organischen Verbindung mit 48 Nichtwasserstoffatomen unter Anwendung der Direkten Methoden belegt.

Ein schönes Beispiel für die Leis-

tungsfähigkeit der Realraum-Methoden (hier: simulated annealing) ist die Strukturlösung von α - $Bi_2Sn_2O_7$.⁹⁾ Trotz der einfachen Zusammensetzung enthält die Struktur 176 unabhängige Atome in der asymmetrischen Einheit, wobei Pseudosymmetrien die Strukturlösung zusätzlich erschwerten. Die Verfeinerung erfolgte durch eine Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten.

So ausgefeilt die Methoden zur Strukturlösung auch mittlerweile sind, sie laufen ins Leere, wenn nur Beugungsdaten von sehr geringer Qualität, z. B. wegen einer schlechten Kristallinität der Probe, zur Verfügung stehen. Eine Gruppe um Fichtner und Ahlrichs konnte zeigen, dass sich die Struktur des nanokristallinen $Mg(AlH_4)_2$ lösen lässt, wenn man ausgehend von IR-Daten und den bekannten strukturellen Details einiger Solvate mit quantenmechanischen Rechnungen ein Strukturmodell entwickelt.¹⁰⁾ Ein

auf Grundlage dieses Strukturmodells simuliertes Röntgenpulverdiffraktogramm stimmt hervorragend mit dem experimentellen Diffraktogramm überein. Aufgrund der sehr breiten Reflexe wäre aber eine direkte Strukturlösung nicht möglich gewesen.

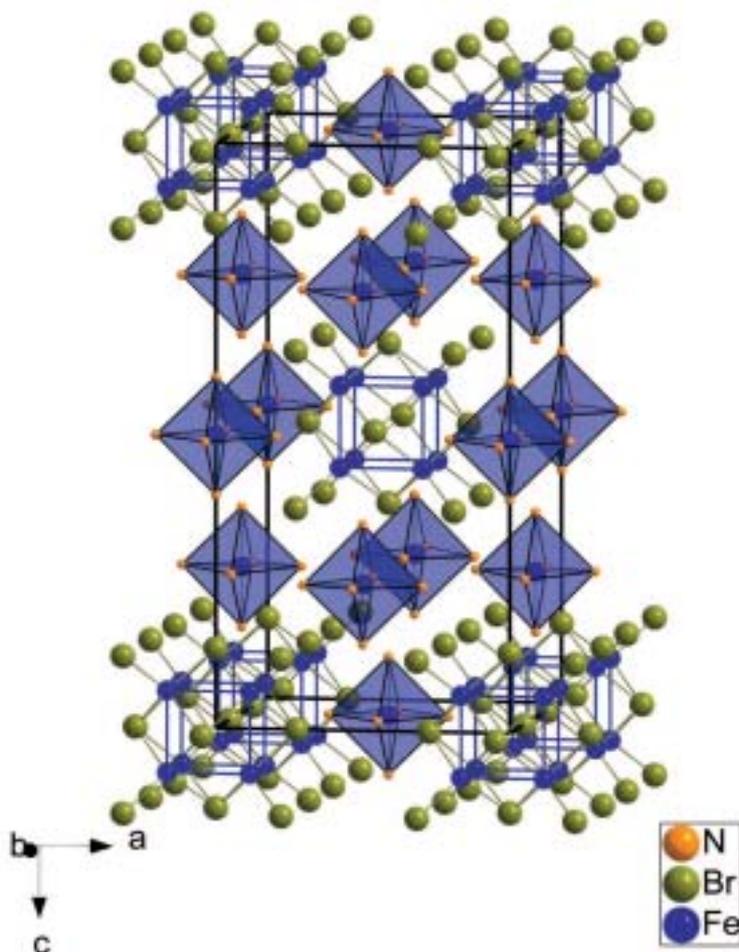
Verbindungen mit ungewöhnlichen Baugruppen

◆ Was bedeutet ungewöhnlich? Unter diesem Begriff lassen sich für das zurückliegende Jahr sicher sehr viele Strukturen fassen, so dass hier nur eine kleine Auswahl vorgestellt werden kann. In $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$, das durch Reaktion von P_2H_4 mit elementarem Cäsium bei 195 K und anschließende Kristallisation in flüssigem Ammoniak bei 233 K in einkristalliner Form erhalten werden kann, liegen planare, nahezu quadratische P_4^{2-} -Einheiten vor (Abbildung 2).¹¹⁾ Laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen existiert dieses Anion auch in Lösung (flüssiger Ammoniak). Theoretische Untersuchungen belegen, dass es sich beim P_4^{2-} -Anion um ein aromatisches System handelt, analog zum isoelektronischen $C_4H_4^{2-}$ (siehe dazu auch Trendbericht „Hauptgruppenelemente“, diese Nachrichten, S. 243). Es scheint nun ein lohnendes Ziel, das theoretisch vorhergesagte N_4^{2-} (in Li_2N_4) zu synthetisieren.

Der $Pd@[Bi_{10}]^{4+}$ -Cluster mit pentagonal-antiprismatischer Struktur (Abbildung 3), einem bereits von Archimedes beschriebenen semiregulären Polyeder, liegt im Subbromid $Bi_{14}PdBr_{16}$ vor.¹²⁾ Dabei ist Pd^0 nur schwach an den arachno-Cluster $[Bi_{10}]^{4+}$ gebunden, wie Bandstrukturrechnungen belegen. Diese Polykationen befinden sich auf den Ecken einer triklinen Elementarzelle und werden von Polyanionen des Typs $^1[(BiBr_{21}Br_{4/2})_4]$ separiert. Die Ähnlichkeit dieses kationischen Clusters mit endohedralen Fullerenen wie $He@C_{60}$ ist augenfällig.

Durch Kantenverknüpfung von acht $FeBr_4$ -Tetraedern entsteht ein anionischer $[Fe_8Br_{14}]^{6-}$ -Cluster, das auffällige Strukturmotiv im Salz

Abb. 4.
 Kristallstruktur von
 $[Fe(NH_3)_6]_3[Fe_8Br_{14}]$
 (I4/mmm, Z = 2).
 Anionische
 $[Fe_8Br_{14}]^{6-}$ -Cluster
 und
 $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ -Oktaeder bilden eine innenzentrierte Anordnung.



$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}_8\text{Br}_{14}]$.¹³⁾ Innerhalb dieses Clusters bilden acht Fe^{I} -Ionen einen nahezu unverzerrten Würfel. Jedem dieser Clusteranionen stehen in der Kristallstruktur (Abbildung 4) drei $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Oktaeder gegenüber. Die Synthese dieser schönen, hochsymmetrischen Struktur gelingt durch Reaktion von elementarem Eisen mit NH_4Br .

In La_2CuS_4 , das durch direkte Umsetzung von elementarem Lanthan, Kupfer und Schwefel bei 973 K in Form hellroter, transparenter Einkristalle erhalten werden kann, liegen anionische Dimere aus zwei annähernd planaren $[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Dreiecken vor, die über eine Disulfidbrücke miteinander verknüpft sind (Abbildung 5).¹⁴⁾ Somit kommt Kupfer nicht die aufgrund der Summenformel erwartete Oxidationsstufe +2 zu, sondern die Oxidationsstufe +1. In der Festkörperstruktur sind diese anionischen Baugruppen entlang [001] um 90° gedreht zueinander geschichtet.

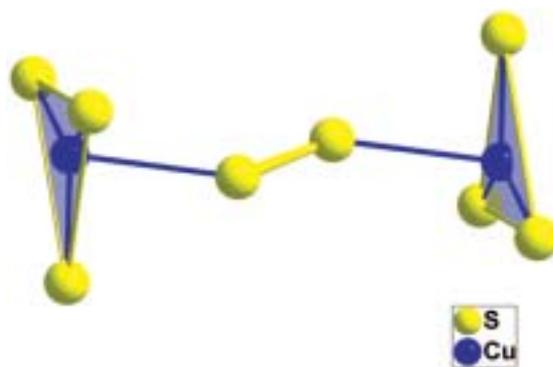
Metall + Metall = Metall, diese einfache Gleichung verliert ihre Gültigkeit, wenn man zwei Metalle kombiniert, von denen eines eine geringe Ionisierungsenergie, das andere hingegen eine große Elektronenaffinität hat. Das Metall mit der größten Elektronenaffinität ist Gold (2,31 eV), und dementsprechend sind zahlreiche Auride mit dem Au^- -Ion bekannt. Die zweitgrößte Elektronenaffinität unter den Metallen hat Platin (2,13 eV), die immerhin noch größer ist als die des Schwefels (2,08 eV). Dementsprechend war es nur eine Frage der Zeit, dass ein Platinid dargestellt würde, auch wenn hier ein zweifach negativ geladenes Pt^{2-} -Anion vorliegen sollte. Der Gruppe um Jansen ist es nun gelungen, Cs_2Pt durch Umsetzung der Elemente bei 973 K und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur darzustellen.¹⁵⁾ Cs_2Pt bildet dunkelrote, transparente Kristalle und kristallisiert im Ni_2In -Strukturtyp (Abbildung 6). Die rote Farbe und die Transparenz der Kristalle deuten auf eine Bandlücke hin, was durch Bandstrukturrechnungen bestätigt

wird. Auch die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bestätigt den ionischen Aufbau aus Cs^+ - und Pt^{2-} -Ionen.

Festkörpereigenschaften

Oxidische Materialien

◆ Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich weiterhin mit Strontiumtitanat, der „Drosophila“ der Materialforscher. Die Gruppe von Maier aus Stuttgart gibt dabei einen zusammenfassenden Überblick über die Sauerstofftransporteigenschaften von acceptordotiertem Material sowohl im Volumen, an der Oberfläche als auch an der Grenzfläche.¹⁶⁾ Die Transporteigenschaften nicht nur im Gleichgewichtszustand, sondern auch im Nichtgleichgewichtsfall, z.B. im elektrischen Feld oder Sauerstoffgradienten, lassen sich mit



einfachen Konzepten der Defektchemie verstehen. Die Gruppe von Rühle, ebenfalls in Stuttgart, untersuchte erstmals mit atomarer Auflösung die Korngrenzen in einem SrTiO_3 -Modellbikristall (Abbildung 7).¹⁷⁾ Dabei konnten insbesondere auch die Positionen der Sauerstoffatome bestimmt werden. Die Sauerstoffatome sind in der Korngrenze nicht gleichmäßig verteilt, sondern es gibt lokalisierte Sauerstoffleerstellen. Diese

Abb. 5. Anioneneinheit aus der Kristallstruktur von La_2CuS_4 ($P2_1/c$, $Z = 4$). Zwei trigonal annähernd planare $[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Einheiten sind über eine S_2^{2-} -Brücke zu einem Dimer verknüpft.

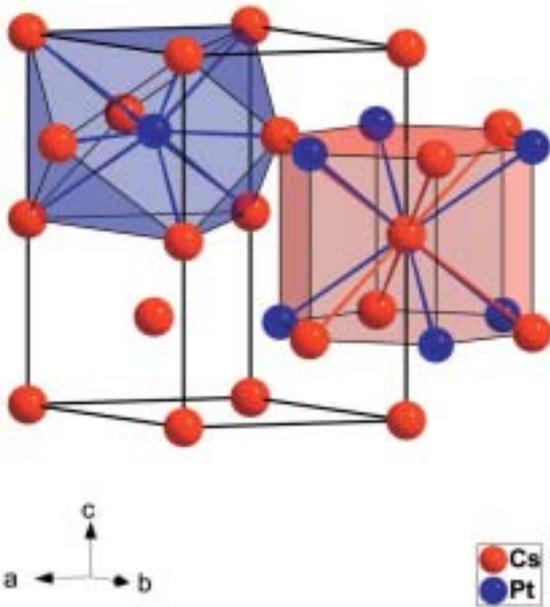
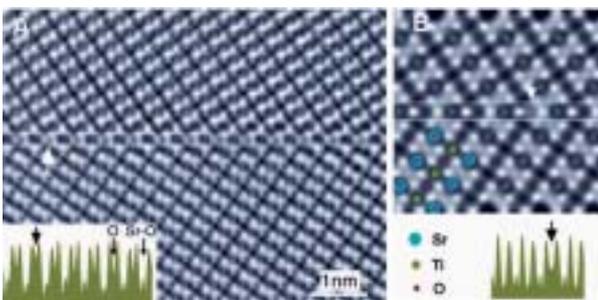


Abb. 6. Kristallstruktur von Cs_2Pt ($P6_3/mmc$, $Z = 2$, Ni_2In -Strukturtyp). Platin ist in Form eines dreifach überdachten trigonalen Prismas von Cäsium koordiniert. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Cäsiumatome sind hexagonal prismatisch von sechs Platin- und sechs Cäsiumatomen oder dreifach überdacht trigonalprismatisch von drei Platin- und sechs Cäsiumatomen (nicht gezeigt) umgeben.

Befunde sind auch für andere oxidische Materialien von Bedeutung.

Bei den für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle relevanten Materialien wurden vor allem über einige Perowskite neue Erkenntnisse gewonnen. Die Gruppe um Irvine berichtet von einem redoxstabilen Perowskit, der in der Anode einer Brennstoffzelle verwendet werden kann.¹⁸⁾ $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,9}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ ist bei 1273 K im Sauerstoffpartialdruckbereich von 10^3 bis 10^{-18} mbar und auch gegenüber Reaktionen mit dem Elektrolytmaterial YSZ (Yttrium-stabilisiertes ZrO_2) stabil. Ein besonderer Vorzug einer auf die-

Abb. 7. Aufnahme einer Korngrenze mit Intensitätsprofil in SrTiO_3 (A) und Simulation (B). Mit weißen Pfeilen sind Bereiche erhöhter Sauerstoffkonzentration in der Korngrenze markiert (aus Lit.¹⁷⁾).



sem Material basierenden Anode ist, dass sie nickelfrei ist. Somit ist nicht zu erwarten, dass es zu der bei konventionellen Anodenmaterialien beobachteten Ablagerung von Kohlenstoff kommt, wenn man die Brennstoffzelle mit Kohlenwasserstoffen betreibt.

Neue Erkenntnisse gibt es auch zum dotierten Lanthangallat (LSGM, $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y})\text{O}_3$) zu vermelden, das als alternatives Elektrolytmaterial zu YSZ mit deutlich höherer Leitfähigkeit diskutiert wird. Die Struktur der bisher als kubisch angenommenen hochleitfähigen Phase konnte aufgeklärt werden,¹⁹⁾ und es zeigte sich dabei eine leichte rhomboedrische Verzerrung: LSGM ist der erste Perowskit, der in der Raumgruppe $R3m$ kristallisiert. Der Selbstdiffusionskoeffizient der drei Kationen La^{3+} , Sr^{2+} und Ga^{3+} erwies sich als nahezu identisch, was nahelegt, dass die Kationendiffusion in LSGM über gekoppelte Leerstellen verläuft.²⁰⁾

Eine neuartige optische Materialeigenschaft fanden Zhang, Fluegel und Marcarenhas.²¹⁾ Für symmetrisch aufgebaute Bikristalle wie YVO_4 (Abbildung 8) beobachteten sie eine Totalreflexion sowohl von Elektronen als auch von Photonen entlang der Grenzfläche, verbunden mit amphoterer, also sowohl positiver als auch negativer Brechung. Ausgehend von dieser Eigenschaft sind eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere in der Hochleistungsoptik, aber auch in der Elektronenoptik denkbar.

Geiger et al. haben Einbau und Migration von Wassermolekülen im Zeolith Bikritall $(\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ beschrieben.²²⁾ Der Festkörper enthält Kanäle, in denen sich Wassermoleküle wie in einem „eindimensionalen Eis“ bewegen.

Nichtoxidische Materialien

Bei den Nitriden waren wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Es konnten erstmals Ti_3N_4 und Hf_3N_4 mit kubischer Th_3P_4 -Struktur dargestellt werden, die sich durch exzellente mechanische Eigenschaften auszeichnen und auch ferromagnetisches Verhalten aufweisen.²³⁾

In einer Arbeit zu intermetallischen Verbindungen wird über eine Klasse von neuen duktilen Materialien berichtet. Intermetallische Verbindungen zeichnen sich durch eine wohldefinierte Kristallstruktur aus, sind aber in der Regel deutlich spröder als z.B. substitutionelle Legierungen, da sie nur wenige Gleitebenen aufweisen. Es ist gelungen, binäre intermetallische Phasen der Zusammensetzung SE-Me (SE: Seltenerelement; Me: Übergangsmetall), alle in der CsCl-Struktur kristallisierend, darzustellen, die bei Raumtemperatur deutlich duktiler als bisherige intermetallische Verbindungen sind und damit als neuartige Strukturmaterialien in Frage kommen.²⁴⁾

Eine weitere neue intermetallische Verbindung ist YbGaGe , das im Temperaturbereich von 100 bis 400 K keine thermische Ausdehnung aufweist.²⁵⁾ Dieser Effekt soll durch einen thermisch bedingten Valenzübergang des Ytterbiums bedingt sein und macht YbGaGe zum ersten metallisch leitenden Material mit diesem Temperaturverhalten. Ebenfalls ein teilweiser Valenzwechsel von Sm^{2+} nach Sm^{3+} führt zu einer negativen thermischen Ausdehnung in $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$.²⁶⁾ Zwischen 4,2 und 32 K ist der thermische Ausdehnungskoeffizient negativ; sein Wert übersteigt die bisherigen Werte in ternären Metalloxiden um das ca. 40-fache.

Grenzflächeneigenschaften

Die Leitfähigkeitsspektren in kristallinen und glasartigen Festkörpern wie auch in unterkühlten Schmelzen ähneln sich in mehrfacher Hinsicht. Von der Gruppe von Funke in Münster stammt ein Konzept zur Beschreibung des Ionen-transportes in ungeordneten Festkörpern namens MIGRATION, das diese Spektren hervorragend beschreibt.²⁷⁾ Der dem Modell zugrunde liegende Gedanke ist, dass der Ionen-transport in Festkörpern durch zwei Raten-gleichungen und nicht wie bisher üblich eine Raten-gleichung beschrieben wird. Damit kann sowohl die Frequenzabhängigkeit der Leit-

fähigkeit σ über bis zu 17 Größenordnungen als auch die Temperaturabhängigkeit beschrieben werden. In Abbildung 9 ist für RbAg_4I_5 gezeigt, dass sich die Leitfähigkeiten sowohl im Bereich der Dispersion als auch im normalen Bereich für verschiedene Temperaturen beschreiben lassen.

Die Gruppe von Sitte untersuchte sowohl die chemische Diffusion als auch die elektronische Leitfähigkeit in $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ für eine Reihe von Partialdrücken und Temperaturen.²⁸⁾ Durch Platindünnschichten zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt konnten die normalerweise zu erwartenden Reaktionen an den Grenzflächen zwischen dem Oxid und YSZ unterdrückt werden.

Das Wachstum von Oxidschichten auf metallischen Substraten wurde mit Röntgenmikrodiffraction am Beispiel der PLD-Beschichtung (pulsed laser deposition) von Nickel mit CeO_2 verfolgt.²⁹⁾ Dabei konnte erstmals die Textur der entstehenden Oxidschicht im Detail untersucht und die Orientierung der einzelnen Kristallite in der gebildeten Deckschicht bestimmt werden. Es war sogar möglich, die in den dünnen Schichten entstehenden Spannungen orts aufgelöst zu messen. Die Röntgenmikrodiffraction sollte auch wesentliche Erkenntnisse auf anderen Gebieten wie der Untersuchung von Risswachstum oder Versetzungen liefern.

Methodische Weiterentwicklungen

◆ Eine noch wenig bekannte Methode zur Darstellung und Modifizierung von nanoskaligen Materialien ist die Mechanochemie – Schwerpunktthema einer Tagung in Braunschweig.³⁰⁾ Mechanochemisch sind Ferritteilchen zugänglich, die selbst in einer Größe von unter 10 nm noch deutliche ferromagnetische Eigenschaften aufweisen.³¹⁾ Die magnetischen Eigenschaften ändern sich deutlich, wenn man durch Mahlen in einer Kugelmühle vom mikrokristallinen in den nanokristallinen Bereich übergeht.

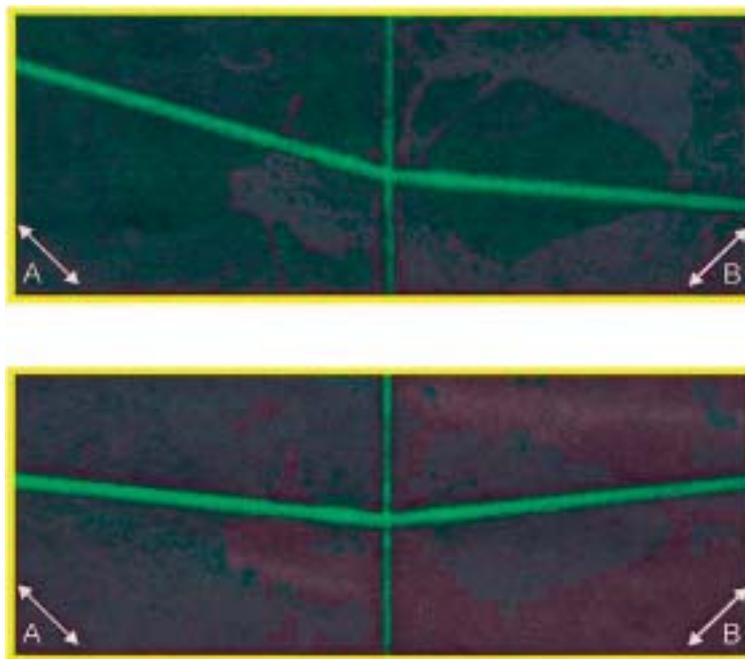


Abb. 8. Brechung von grünem Laserlicht entlang der (senkrechten) Grenzfläche eines symmetrisch aufgebaute Bikristalls (oben: normale (positive) Brechung; unten: abnormale (negative) Brechung (aus Lit.²¹⁾).

Die Gruppe von Becker untersuchte die Oxidationskinetik von YbAG (Ytterbium-Aluminium-Granat, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) mit optischen Hilfsmitteln.³²⁾ In der Granatstruktur ändert Ytterbium beim Übergang von Yb^{2+} nach Yb^{3+} seine Farbe von blau nach farblos (Abbildung 10). Dieser Effekt kann dazu benutzt werden, die Diffusionsvorgänge in YbAG im Detail zu verfolgen. Dabei wird die Reoxidation des in Spuren vorliegenden Yb^{2+} genutzt, um die Diffusion von Sauerstoff im Material zu untersuchen.

Einen Überblick über die Möglichkeiten der Bestimmung von atomarer Bewegung in nanokristallinen Materialien mit NMR-Spektroskopie geben Heitjans und Indris.³³⁾ Nanokristalline Materialien sind als Modelle für grenzflächendominierte Festkörper, aber auch für mögliche Anwendungen, z. B. schnelle Ionenleiter, interessant.

Die Kombination von NEXAFS mit Positronenlebenszeitmessungen erlaubt die Untersuchung der lokalen Defektstruktur von geringsten Spuren von Verunreinigungen in MgO .³⁴⁾ So wird bei einer Dotierung von MgO mit 10 ppm Ga_2O_3 die durch das Ga^{3+} -Ion eingeführte Überschussladung durch Bildung

von Magnesiumleerstellen kompensiert. Ähnliche Untersuchungen sind auch für andere Materialien von Interesse. Besonders für Funktionskeramiken ist eine genaue Kenntnis der Defektstruktur wichtig, da deren Eigenschaften teilweise empfindlich von der Probenzusammensetzung abhängen.

Die grundlegenden Reaktionen in der Plasmaelektrochemie fassten Vennekamp und Janek zusammen.³⁵⁾ Bei der Plasmaelektrochemie werden

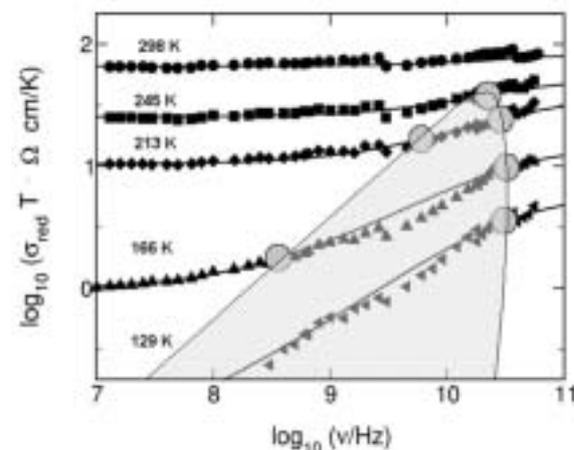
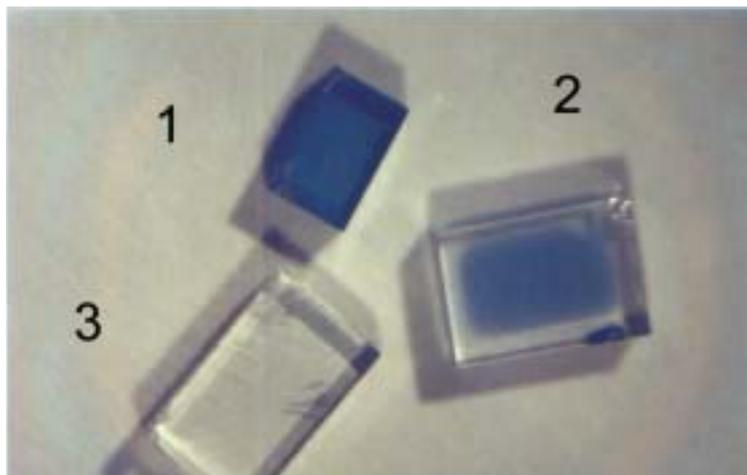


Abb. 9. Spektrum der Leitfähigkeit von RbAg_4I_5 als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen. Grau markiert ist der Bereich, in dem eine Dispersion auftritt. Durchgezogene Linien wurden mit einem Fit erhalten, der nur zwei anzupassende Parameter enthält (aus Lit.²⁷⁾).

Abb. 10.
Änderung der Farbe von $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ beim Übergang vom reduzierten (Yb^{2+} , 1) über lokal oxidierten (2) zum vollständig oxidierten Granat (Yb^{3+} , 3) (aus Lit.³¹⁾).



Proben einem Hochfrequenzplasma ausgesetzt. Durch Variation der Plasmaszusammensetzung und -ladung ist der Verlauf der Oxidation und der Ladungsfluss kontrollierbar. Ebenso spielt die Art des Probenmaterials (ionische/elektronische Leitfähigkeit) eine Rolle. Am Beispiel der Bildung von AgCl in einem reaktiven Cl-Plasma an Ag-Elektroden werden die auftretenden Effekte diskutiert.

Die Bedeutung der angewandten Festkörperchemie, d. h. der Materialwissenschaften wächst stetig, ein Indikator dafür ist auch das Erscheinen der Zeitschrift *Nature Materials*, seit Ende 2002 als eigenständige Tochter von *Nature* auf dem Markt.

Uwe Ruschewitz
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
uwe.ruschewitz@uni-koeln.de
Martin Kilo
Institut für Metallurgie
TU Clausthal
martin.kilo@tu-clausthal.de

- 1) Zum Begriff „Härte“ siehe H. Sachdev, *Nachr. Chem.* 2003, 51, 911.
- 2) a) Z. Lou, Q. Chen, W. Wang, Y. Qian, Y. Zhang, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4639.
b) Z. Lou, Q. Chen, Y. Zhang, W. Wang, Y. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9302.
- 3) B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10288.
- 4) D. T. Vodak, K. Kim, I. Iordanidis, P. G. Rasmussen, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4197.

- 5) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* 2003, 301, 626.
- 6) Y. Tian, G.-D. Li, J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6622.
- 7) H. Li, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1863.
- 8) M. Brunelli, J. P. Wright, G. B. M. Vaughan, A. J. Mora, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2075.



Uwe Ruschewitz

(Jahrgang 1961) studierte Chemie in Aachen und promovierte 1992 bei Welf Bronger. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Anthony K. Cheetham (University of California, Santa Barbara) habilitierte er sich 2000 in anorganischer Chemie an der Technischen Hochschule Aachen. Seit Oktober 2000 hat er eine C3-Professur für anorganische Chemie an der Universität zu Köln inne. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Synthese, Strukturaufklärung und die physikalischen Eigenschaften von binären und ternären ionischen Carbiden, insbesondere Acetylenen.



Martin Kilo

(Jahrgang 1965) studierte Chemie in Mainz. Nach seiner Diplomarbeit bei Bernhard A. Wolf über Polymerthermodynamik wechselte er nach Bayreuth und promovierte dort 1995 bei Alexander Wokaun über heterogene Katalyse. Anschließend wechselte er an die TU Clausthal und fertigt dort nach Auslandsaufenthalt in Keele und Cambridge/UK seit 2001 seine Habilitation über Transportprozesse in festen Ionenleitern an.

- 9) I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 2098.
- 10) M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Glöss, O. Rubner, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 7060.
- 11) F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4162.
- 12) M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3086.
- 13) S. Bremm, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 1875.
- 14) S. Strobel, T. Schleid, *Angew. Chem.* 2003, 115, 5060.
- 15) A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2003, 115, 4966.
- 16) R. A. De Souza, J. Fleig, R. Merkle, J. Maier, *Z. Metallkd.* 2003, 94, 218.
- 17) Z. Zheng, W. Sigle, F. Philipp, M. Rühle, *Science* 2003, 302, 846.
- 18) S. Tao, J.T.S. Irvine, *Nature Materials* 2003, 2, 320.
- 19) H. Boysen, M. Lerch, H. Lehnert, H. Ehrenberg, A. Popitsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2647.
- 20) O. Schulz, M. Martin, C. Argiris, G. Borchardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2308.
- 21) Y. Zhang, B. Fluegel, A. Marcarenhas, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 157404.
- 22) B. A. Kolesov, C.A. Geiger, *Amer. Mineralogist* 2002, 87, 1426.
- 23) A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, *Nature Materials* 2003, 2, 185.
- 24) K. Gschneidner, A. Russell, A. Pecharsky, J. Morris, Z. Zhang, T. Lograsso, D. Hsu, C.H. Chester Lo, Y. Ye, A. Slager, D. Kesse, *Nature Materials* 2003, 2, 587.
- 25) J.R. Salvador, F. Guo, T. Hogan, M.G. Kanatzidis, *Nature* 2003, 425, 702.
- 26) J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Margadonna, K. Prassides, A. N. Fitch, *Nature* 2003, 425, 599.
- 27) K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martiny, I. Ross, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 3155.
- 28) E. Bucher, A. Bernisek, W. Sitte, *Solid State Ionics* 2003, 157, 39.
- 29) J.D. Budai, W. Yang, N. Tamura, J.-S. Chung, J.Z. Tischler, B.C. Larson, G.E. Ice, C. Park, D.P. Norton, *Nature Materials*, 2003, 2, 487.
- 30) www.income.tu-braunschweig.de
- 31) V. Šepelák, D. Baabe, D. Miernert, D. Schultze, F. Krumeich, F.J. Litterst, K.D. Becker, *J. Magn. Magn. Mater.* 2003, 257, 377.
- 32) M. Kreye, K.D. Becker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2283.
- 33) P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, R1257.
- 34) I. Tanaka, T. Mizogushi, M. Matsui, S. Yoshioka, H. Adachi, T. Yamamoto, T. Okajima, M. Umesaki, W.Y. Ching, Y. Inoue, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, *Nature Materials* 2003, 2, 541.
- 35) M. Vennekamp, J. Janek, *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, C723.