

**Beiträge zur Darstellung binärer
und ternärer Nitride der Elemente
Ga, Ru, Rh, Pd, Au, U**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zu Erlangung eines Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Uwe Heckers

Referent: Prof. Dr. H. Jacobs

Korreferent: Prof. Dr. K. Jurkschat

In Gedenken an Marek Schipritt (1969 - 1996).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1997 bis November 2001 im Fachbereich Chemie der Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Jacobs, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, durchgeführt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die interessante Themenstellung, die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie den großen Freiraum an wissenschaftlicher Kreativität, den er den Mitarbeitern seines Arbeitskreises geboten hat.

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. W. Kockelmann (Universität Bonn) danke ich für die Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten.

Herrn Dr. R. Niewa (MPI Dresden) danke ich für die Durchführung von Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Li_2UN_2 - und den Ca/U/N-Präparaten.

Herrn Dr. F. Hüning (RWTH Aachen) danke ich für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität von LiUN_2 .

Herrn Dr. A. Leineweber (MPI Stuttgart) danke ich für die geleistete Hilfestellung bei Rietfeldanalysen von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten sowie für die gegenseitigen „bewußtseinserweiternden“ Gespräche, die durchaus nicht nur fachlicher Natur waren.

Bei allen Institutsangehörigen bedanke ich mich für die entgegengebrachte Hilfestellung. Besonders erwähnen möchte ich die Kollegen des Lehrstuhls für Anorganische Chemie I der Universität Dortmund: Frau A. Weiske, ohne deren unermüdlichen Einsatz es nicht möglich gewesen wäre, eine große Vielfalt von Systemen zu untersuchen, sowie Dr. H. Stegen und Dr. K. Vogelsang, denen ich für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und die moralische Unterstützung danke.

Meinen Eltern sei gedankt, ohne deren Unterstützung meine Ausbildung und endlich auch diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Zu guter Letzt danke ich meinem Freund Michael Dellnitz, dessen mathematisch rationaler Verstand ein ständiger Anker war.

Inhaltsverzeichnis

I Einführung

1.	Einleitung	1
2.	Synthesemethoden ternärer Nitride	1
3.	Zielsetzung dieser Arbeit	2

II Experimentelle Grundlagen

1.	Präparative Methoden und Geräte	3
1.1.	Schutzgastechnik	3
1.2.	Tensieudiometer	3
1.3.	Reaktionen in Salz- und Metallschmelzen	3
1.4.	Reaktionen in flüssigem und überkritischem Ammoniak	5
1.5.	Reaktionen unter N ₂ -, H ₂ - und NH ₃ -Atmosphäre	5
2.	Analytische Methoden und Geräte	6
2.1.	<i>Beugungsexperimente an kristallinen Substanzen</i>	6
2.1.1.	Beugung an mikrokristallinen Pulvern	6
2.1.2.	Röntgenbeugung an Einkristallen	7
2.2.	<i>Spektroskopische Methoden</i>	7
2.2.1.	Photolumineszenzspektroskopie	7
2.2.2.	Schwingungsspektroskopie	7
2.3.	<i>Quantitative und Semiquantitative Analysen</i>	8
2.3.1.	EDX-Analysen und Rasterelektronenmikroskop	8
2.3.2.	CNH- bzw. COH-Analyse	8
2.4.	<i>Messung physikalischer Eigenschaften</i>	8
2.4.1.	Magnetische Suszeptibilität	8
2.4.2.	Elektrische Leitfähigkeit	8
2.5.	<i>Edukte</i>	9
2.5.1.	Ausgangssubstanzen	9
2.5.2.	Darstellung literaturbekannter Zwischenprodukte	9

III Versuche zur Darstellung ternärer Urannitride

1.	Einleitung	10
2.	Untersuchungen zum System Li-U-N	11
2.1.	<i>Überblick über das System Li-U-N</i>	11
2.1.1.	Synthesen	11
2.1.2.	Tabellarische Übersicht über Reaktionsansätze	12
2.2.	<i>Ein Lithiumnitridouranat(V), LiUN₂</i>	13
2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	13
2.2.2.	Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung	13
2.2.3.	Strukturbeschreibung und Diskussion	17
2.2.4.	Magnetische Eigenschaften von LiUN ₂	19
2.2.5.	Elektronische Eigenschaften von LiUN ₂	22
2.3.	<i>Ein Dilithiumnitridouranat(IV), Li₂UN₂</i>	23
2.3.1.	Darstellung und Eigenschaften	23
2.3.2.	Untersuchungen mittels Röntgenbeugung	23
2.3.3.	Strukturbeschreibung	27
2.3.4.	Diskussion	29
2.4.	<i>Weitere Phasen im System Li-U-N</i>	30
2.4.1.	Ein (Li _x U _{1-x})N	30
2.4.2.	Ein Li _{7-x} UN ₄ ?	31
2.4.3.	Ausblick	32
3.	Untersuchungen in den Systemen A-U-N (A = Na, K, Rb)	33
4.	Untersuchungen im System Ca-U-N	34
4.1.	Synthese	34
4.2.	Untersuchungen mittels Röntgenbeugung	34
4.3.	CN(O)H-Analyse	35
4.4.	Untersuchungen mittels Neutronenbeugung	35
4.5.	Diskussion	38

IV Versuche zur Darstellung ternärer Nitride von Ru, Rh, Pd und Au

1. Literaturüberblick	39
2. Untersuchungen zu den Systemen Li-M-N und Na-M-N (M = Ru, Rh, Pd)	40
2.1. Die Systeme Li-M-N (M = Ru, Rh, Pd)	40
2.1.1. Einleitung	40
2.1.2. Experimentelle Ergebnisse	40
2.2. Die Systeme Na-M-N (M = Ru, Rh, Pd)	41
2.2.1. Einleitung	41
2.2.2. Experimentelle Ergebnisse	43
2.3. Diskussion	44
3. Na₃RhH₆	45
3.1. Darstellung	45
3.2. Röntgenographische Untersuchungen	45
3.3. Diskussion	48
4. Zum System Sr-Au-N	50
4.1. Einleitung	50
4.2. Experimentelle Ergebnisse	51
4.3. SrAu₅	53
4.3.1. Röntgenographische Untersuchungen	53
4.3.2. Strukturbeschreibung	56
4.4. Diskussion	56

V Versuche zur Züchtung von Galliumnitrideinkristallen

1. Einführung	57
1.1. Einleitung	57
1.2. Einige Methoden zur Darstellung von GaN	59
1.2.1. Epitaktisches Wachstum mittels MOCVD-Verfahren	59
1.2.2. Aus den Elementen unter großem N ₂ -Druck	60
1.2.3. Verwendung einer Natriummatrix	60

2. Galliumnitridsynthese	61
2.1. Experimentelle Ergebnisse	61
2.1.1. Verwendung von Ga/M/MN ₃ -Eduktgemengen (M = Na, K)	62
2.1.2. Verwendung von Ga/MN ₃ /MNH ₂ -Eduktgemengen (M = Na, K, Rb)	62
2.1.3. Verwendung von Schmelzautoklaven großer Bauart	63
2.2. Qualitätsbestimmungen an einzelnen Kristallen	68
2.2.1. EDX-Analysen und REM-Aufnahmen	68
2.2.2. Photolumineszenzspektroskopie	68
2.3. Diskussion	71
3. Nebenprodukte der Galliumnitridsynthese	73
3.1. NaGa(NH₂)₂NH	73
3.1.1. Darstellung und Eigenschaften	73
3.1.2. Röntgenographische Untersuchungen	73
3.1.3. EDX- und CNH-Analysen	74
3.1.4. FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen	74
3.1.5. Diskussion	76
3.2. Ni₂Ga₃	77
3.2.1. Einleitung	77
3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen	77
3.2.3. Strukturbeschreibung	78
3.2.4. Diskussion	80

VI Zusammenfassung

1. Tabellarische Übersichten	81
2. Umsetzungen mit Lithiumnitrid	82
3. Umsetzungen mit Alkalimetall-Alkalimetallamid-Alkalimetallazid-Gemengen	83
4. Weitere untersuchte Systeme	84
5. Abschließende Diskussion und Ausblick	84

VII Anhang

1.	Vergleich der Struktur eines $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ mit der eines $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ [STEGEN, 2000]	86
1.1.	Einleitung	86
1.2.	Darstellung und Eigenschaften von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$	87
1.3.	Röntgenographische Untersuchungen	88
1.4.	Strukturbeschreibung von $K_{11}[(SiO_4)_2](CNO)_2H$ und $Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$	90
1.5.	Diskussion	100
2.	Literaturverzeichnis	101

I Einführung

1. Einleitung

Binäre Nitride sind wirtschaftlich bedeutsam, da sie bemerkenswerte Werkstoffeigenschaften wie ausgeprägte Härte, gute Wärmeleitfähigkeit, thermische und chemische Beständigkeit und hohe Schmelzpunkte aufweisen. Neben den häufig beschriebenen Beispielen für technisch relevante Nitride wie Si_3N_4 (Hochleistungskeramik) [LANGE, 1991], BN (hexagonale Modifikation: Schmiermittel; kubische Modifikation: Schleifmittel) [SCHNICK, 1993] und Fe_xN ($x \geq 2$; Stahlhärtung) [FRY, 1923] seien hier noch besonders GaN (Halbleiter) [NAKAMURA, 1998] und (U,Pu)N (Kernbrennstoff) [HOLLECK, 1981] erwähnt.

Wegen ihrer wirtschaftlichen Relevanz sind und bleiben Nitride für die Grundlagenforschung interessante Verbindungen. Da Stickstoff bezüglich seiner Größe, Polarisierbarkeit und Elektronegativität mit Sauerstoff vergleichbar ist, ergibt sich die Möglichkeit, Festkörperstrukturen von Oxiden mit denen von Nitriden zu vergleichen und die gewonnenen Erkenntnisse in die Materialwissenschaft einfließen zu lassen.

Trotz der genannten Gemeinsamkeiten von Sauerstoff und Stickstoff gibt es signifikante Unterschiede, die vor allem in der „Dreibindigkeit“ des Stickstoffs und der großen thermodynamischen Stabilität des N_2 -Moleküls begründet sind. Daher verwundert es nicht, daß von nahezu jedem chemischen Element (mit Ausnahme der meisten Edelgase) mindestens ein binäres Oxid in der Literatur beschrieben wurde [HOLLEMANN, 1985]. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, binäre Nitride z.B. der Alkalimetalle von Na bis Fr, der Platinmetalle oder von Silber und Gold nachzuweisen.

2. Synthesemethoden ternärer Nitride

Häufig lassen sich ternäre Nitride leichter darstellen als binäre. Dies geschieht bei Lithium oder den Erdalkalimetallen meistens durch Umsetzung zweier binärer Nitride bei hohen Temperaturen in einer Stickstoffatmosphäre. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Li_3N mit $\text{WN}_{0,38}$, die zu Li_9WN_5 führt [JUZA, 1961].

Auch die Umsetzung z.B. eines Übergangselements mit einem binären Nitrid ist häufig erfolgreich. Als jüngeres Beispiel ist die Darstellung von Li_5ReN_4 [CHAUSHLI, 2000A] zu

nennen, das durch die Umsetzung von metallischem Rhenium mit Lithiumnitrid gewonnen wurde.

Seltener ist die Umsetzung zweier Elemente unter Stickstoffatmosphäre erfolgreich. Als Beispiel sei hier die erfolgreiche Synthese von Li_3GaN_2 [JUZA, 1948] genannt.

Die Synthese ternärer Nitride mit den schwereren Alkalimetallen gestaltet sich schwieriger. Da - wie bereits erwähnt - keine binären Nitride dieser Elemente bekannt sind, greift man auf Umsetzungen mit Alkalimetallamid, Alkalimetallazid oder Gemengen aus beiden und weiteren Komponenten (z.B. andere Elemente oder ihre Nitride) zurück. Die Reaktionen finden in Autoklaven oder abgeschmolzenen Metallampullen statt. Ältestes Beispiel ist NaTaN_2 [JACOBS, 1989], jüngstes Beispiel ist Na_4ReN_3 [CHAUSHLI, 2000B]. Auch die Darstellung ternärer Nitride der Alkalimetalle Kalium bis Cäsium mit den schweren Elementen der 5. und 6. Nebengruppe gelingt auf diesem Weg [OSTERMANN, 1992A; NIEWA, 1995; STEGEN, 1999].

3. Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Verwendung der genannten Verfahren neue ternäre Nitride der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle darzustellen, zu charakterisieren und mit literaturbekannten Nitriden und Oxiden zu vergleichen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die Übergangselemente Ruthenium, Rhodium, Palladium und Uran (bzw. deren Derivate) und ihre Reaktionen mit Li_3N sowie mit Na- NaNH_2 - NaN_3 -Gemengen. Weiterhin werden Versuche zur Darstellung und Charakterisierung eines Calciumurannitrides, eines Strontiumgoldnitrides, von α -Galliumnitrid sowie von einigen Nebenprodukten beschrieben.

Nicht in allen Fällen waren die Versuche zur Darstellung neuer Nitride erfolgreich. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen mögliche Grenzen der beschriebenen Synthesewege auf und deuten daraufhin, daß die genannten Unterschiede zwischen Sauerstoff und Stickstoff dazu führen, daß die Darstellung von Nitriden nicht mit allen Elementen gelingt.

II Experimentelle Grundlagen

1. Präparative Methoden und Geräte

1.1. Schutzgastechnik

Viele der verwendeten Edukte und der hergestellten Präparate sind oxidations- bzw. hydrolyseempfindlich. Sie wurden in einem mit getrocknetem Argon gefüllten Handschuhkasten mit geringem Wasser- ($< 1,5$ Vpm) und Sauerstoffpartialdruck (< 1 Vpb) gehandhabt. Über zwei unterschiedlich große Schleusensysteme geschah das Ein- und Ausbringen sämtlicher nachfolgend beschriebener Reaktionsgefäße. Eine genaue Beschreibung findet sich bei [JACOBS, 1982]. Alle luftempfindlichen Substanzen wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glasampullen aufbewahrt und mittels gasdichter Schraubdeckelgefäße eingewogen.

1.2. Tensieudiometer

Zum Einkondensieren definierter Mengen Ammoniak in die Zwischenkelapparaturen und Edelstahlautoklaven sowie zum Befüllen von Reaktionsrohren mit Stickstoff wurden Tensieudiometer nach [HÜTTIG, 1920] verwendet.

1.3. Reaktionen in Salz- und Metallschmelzen

Als Reaktionsgefäße für Reaktionen in Salzschnmelzen wurden Autoklaven (Schmelzautoklav) aus Inconel 625 (Werkstoffnummer 2.4856) mit einem Innenvolumen von ca. 10 ml verwendet. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei [BROKAMP, 1991].

Um größere Eduktmengen umsetzen zu können, wurde eine größere Variante dieser Autoklaven eingesetzt (Abb. 1.3.a.-c.). Diese besteht aus einer hochwarmfesten Nickellegierung (Werkstoffnummer 2.4654), hat ein Innenvolumen von 68 ml und kann für Umsetzungen bei Temperaturen bis zu 800 °C sowie Innendrücken bis zu 1000 bar eingesetzt werden. Der Druck wurde z.B. durch thermische Zersetzung von NaN_3 (Zp. ca. 300 °C) erzielt.



Abb. 1.3.a.: Ein in seine Bestandteile zerlegter Schmelzautoklav großer Bauart.



Abb. 1.3.b.: Vergleich zwischen einem Schmelzautoklav herkömmlicher mit einem großer Bauart.

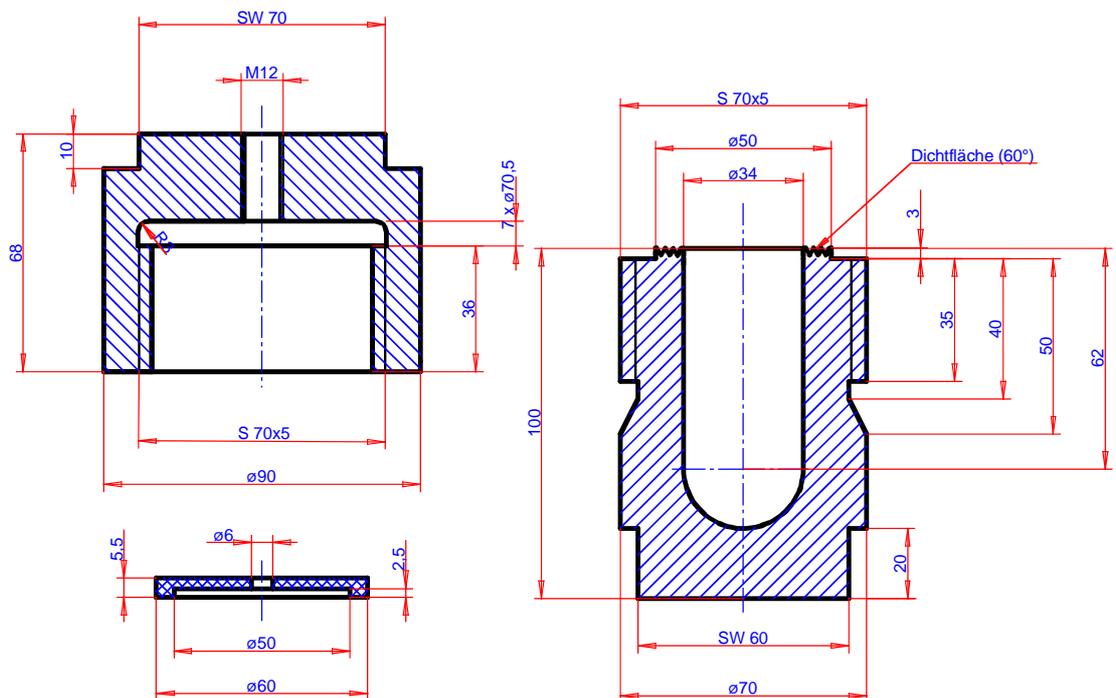


Abb. 1.3.c.: Technische Zeichnung eines Autoklavs großer Bauart. Mit freundlicher Genehmigung von K. Langner, Mechanische Werkstatt, Universität Dortmund.

1.4. Reaktionen in flüssigem und überkritischem Ammoniak

Für Reaktionen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen bis 40 °C und Drücken bis 8 bar wurden Zweischenkelapparaturen verwendet, wie sie bei [BOCK, 1984] beschrieben sind. Sie dienen zur Synthese von Palladium- und Rhodiumamid und zur Reinigung hydrolyseempfindlicher Präparate von überschüssigen Alkalimetallen und von in Ammoniak löslichen Salzen.

Für die Synthese der Alkali- und Erdalkalimetallamide wurden Edelstahllautoklaven verwendet, die ein Reaktionsvolumen bis zu 250 ml besitzen und die bei Drücken bis zu 100 bar und Temperaturen bis 120 °C verwendet werden können. Sie sind in [BOCK, 1984] näher beschrieben.

1.5. Reaktionen unter N₂-, H₂- und NH₃-Atmosphäre

Reaktionen unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen bis zu 1100 °C erfolgten in Reaktionsrohren bis zu einem Innenvolumen von 200 ml aus der hochwarmfesten Stahllegierung ATS 340 (Werkstoff Nr. 2.4969).

Bei niedrigeren Temperaturen (bis 600 °C) und besonders zur Darstellung von Uranhydrid wurde ein ca. 30 cm langes Reaktionsrohr aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 3 cm verwendet. Es hat an einer Seite einen Normschliff vom Typ NS 29, auf dem ein Quarzdurchgangshahn angebracht werden kann. Die Reaktionsgemenge wurden auf Korundschiffchen in das Rohr eingebracht. Genauere Beschreibungen finden sich bei [NIEWA, 1995].

2. Analytische Methoden und Geräte

2.1. Beugungsexperimente an kristallinen Substanzen

2.1.1. Beugung an mikrokristallinen Pulvern

Zur Charakterisierung und Reinheitskontrolle der Edukte sowie zur Phasenanalyse der Produkte wurde eine evakuierbare Flachpräparate-Guinier-Kamera (FR 552, Fa. Nonius, Delft, Niederlande) mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung eingesetzt. Die Reflexlagen auf den Guinierfilmen wurden mit einem Guinier-Viewer der Fa. Nonius bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden geschätzt.

Eine Filmkorrektur wurde anhand der Reflexlagen des beigemenigten Siliciums mit Hilfe des Programmes *KORGUI* durchgeführt. Die Verfeinerung der Zellparameter anhand der korrigierten Reflexlagen geschah mit dem Programm *ASIN*. Indizierung unbekannter Reflexe erfolgte mit dem Programm *TREOR90* [WERNER, 1990]. *KORGUI* und *ASIN* sind in dem Programmpaket *LAZY-PULVERIX* [JEITSCHKO, 1977] implementiert.

Zur Bestimmung der Intensitäten wurden Beugungsexperimente von LiUN_2 an einem Pulverdiffraktometer D500 (Fa. Siemens, Deutschland) im AK Prof. Dr. H.-L. Keller (Universität Dortmund) von Dipl.-Chem. P. Heines durchgeführt. Die Röntgenbeugungsexperimente an Li_2UN_2 und Ca-U-N-Präparaten erfolgten an einem Pulverdiffraktometer STADI P2 (Fa. Stoe, Darmstadt) im AK Prof. Dr. R. Kniep (MPI Dresden) und wurden von Dr. R. Niewa durchgeführt.

Neutronenpulverdiffraktogramme wurden von Dr. W. Kockelmann (Universität Bonn) am „time-of-flight-(tof)-Diffraktometer“ *ROTAX* aufgenommen. Dieses befindet sich an der Neutronenquelle *ISIS* am Rutherford Appleton Laboratory (Chilton, Großbritannien). Eine genauere Beschreibung der experimentellen Gegebenheiten sowie Details zur Auswertung mittels Rietfeldverfahren finden sich bei [LEINWEBER, 1999].

Mit Hilfe des Programmes *GSAS* [LARSON, 1994] erfolgte die Anpassung und Verfeinerung nach dem Rietfeld-Verfahren. Die aus Rietfeldverfeinerungen von Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsdaten resultierenden Bindungslängen werden nur auf 0,001 Å genau angegeben. Die vom Programm angegebenen Fehler sind immer deutlich geringer (vergleiche auch [LEINWEBER, 1999]).

2.1.2. Röntgenbeugung an Einkristallen

Geeignete Einkristalle wurden isoliert und in Markrohre mit einem Innendurchmesser von 0,1 bis 0,3 mm abgefüllt. Zur Bestimmung von Qualität, Metrik und Symmetrie und zur Sammlung von Intensitätsdaten stehen drei automatische Vierkreisdiffraktometer (Kappa-CCD, MACH 3 bzw. CAD 4, (alle Fa. Nonius, Delft, Niederlande) zur Verfügung. Strukturlösungen und -verfeinerungen erfolgten mit den Programmen *SHELXS-86* [SHELDRICK, 1986] und *SHELXL-93* [SHELDRICK, 1993].

2.2. Spektroskopische Methoden

2.2.1. Photolumineszenzspektroskopie

An verschiedenen Galliumnitridproben wurden Untersuchungen der Photolumineszenz durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten an einem Versuchsstand des Lehrstuhls für Experimentelle Physik II, Prof. Dr. Fröhlich (Universität Dortmund). Die Messungen wurden von Dr. M. Steube und Dipl.-Phys. C. Schweitzer durchgeführt und ausgewertet.

Die Photolumineszenzspektroskopie ermöglichte die Bestimmung der Qualität unterschiedlicher Galliumnitridproben. Dieses geschah durch Bestimmung der Lage und Linienbreite der D^0X -Resonanz (**D**onator gebundenes **E**xziton, **0**: Neutraler Donator) und deren Vergleich mit Literaturdaten.

Dabei werden die Proben von einer intensiven Laserquelle mit konstanter Wellenlänge angeregt. Gemessen wurde die Wellenlänge und die Linienbreite des emittierten Lichtes. Da mit diesem Verfahren energetische Abstände in der Nähe der Bandlücke von GaN untersucht werden sollten, mußte die Anregungsenergie größer als 3,4 eV sein.

Die Proben wurden mit Laserlicht der Wellenlänge 325 nm (3,81 eV) angeregt und das Lumineszenzsignal in 90°-Geometrie detektiert. Die spektrale Auflösung erfolgte durch einen Doppelgittermonochromator mit einer Wellenlängenauflösung von 75 μeV . Zum Signalnachweis diente ein GaAs-Photomultiplier, der mit einem Photonenzähler gekoppelt war. Weitere Details finden sich bei [STEUBE, 1999].

2.2.2. Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen mittels Infrarotstrahlung erfolgten an einem FT-IR-Spektrometer IFS 28 (Fa. Bruker, Karlsruhe). Dieses ermöglichte Messungen in einem Wellenlängenbereich von 200 – 4000 cm^{-1} . Die Proben wurden als KBr-Preßling eingebracht. Die Ramanspektren wurden von einem Spektrometer T64000 (Fa. Jobin Yvon)

aufgenommen. Zur Anregung der Raman-Streuung wurde ein Argon Laser Stabilite 2017 (Fa. Spectra Physics) verwendet. Eine genauere Beschreibung beider Geräte findet sich bei [BOHGER, 1997].

2.3. Quantitative bzw. Semiquantitative Analysen

2.3.1. EDX-Analysen und Rasterelektronenmikroskop

EDX-Analysen wurden mit dem Gerät Stereoscan 360 (Fa. Cambridge Instruments, Heidelberg) angefertigt. An diesem Gerät erfolgten auch die elektronenrastermikroskopischen Aufnahmen.

2.3.2. CNH- bzw. COH-Analyse

Die Analyse von CNH- bzw. alternativ COH-Gehalten wurden am Elemental Analyser 1106 (Fa. Erba, Mailand, Italien) durchgeführt. Die typische Konsistenz der Werte beträgt $\pm 0,1$ Gew.%.

2.4. Messung physikalischer Eigenschaften

2.4.1. Magnetische Suszeptibilität

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von LiUN_2 wurden an einem *SQUID*-Magnetometer (MPMS-5S, San Diego, USA) in einem Temperaturbereich von 7 K – 400 K von Dr. F. Hüning (Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Lueken, Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen) durchgeführt.

2.4.2. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Gleichstrommethode von *Van der Pauw* an einem Versuchsstand bei Dr. U. Zachwieja (Universität Dortmund) ermittelt. Der Konstantstrom wurde mit einem *Source Meter 2400* (Fa. Keithley) eingestellt und die Spannung mit einem *Source Nanovoltmeter 2182* (Fa. Keithley) gemessen. Mittels eines kombinierten Elektrometer-Multimeter 619 (Fa. Keithley) konnten Probenwiderstände bis zu $10^{15} \Omega$ gemessen werden. Ein *Closed Cycle Refrigerator* (Typ „*Workhouse*“, Fa. Cyrophysics) ermöglichte Messungen in einem Temperaturbereich von 10 K bis 300 K.

2.5. Edukte

2.5.1. Ausgangssubstanzen

Ammoniak, NH ₃	Fa. Messer, Krefeld, 99,8 %
	Fa. Messer, Krefeld, 99,999 %
Argon, Ar	Fa. Messer, Krefeld, 99,998 %
Calcium, Ca	Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen, 99,95%
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	Fa. Merck, Darmstadt, 99 %
Gallium, Ga	Fa. Merck, Darmstadt, 99,9 %
Gold, Au	Fa. Degussa, Hanau, 99,99%
Kalium, K	Fa. Merck, Darmstadt, 98 %
Kaliumazid, KN ₃	Fa. Fluka, Neu-Ulm, 99 %
Kaliumiodid, KI	Fa. Grüssing, Filsum, 99,5 %
Lithium, Li	Fa. Merck, Darmstadt, 99,9 %
Natrium, Na	Fa. Merck, Darmstadt, 99,9 %
Natriumazid, NaN ₃	Fa. Fluka, Neu-Ulm, 99 %
Palladium, Pd	Fa. Degussa, Hanau, 99,9 %
Rhodium, Rh	Fa. Degussa, Hanau, 99,9 %
Rhodium(III)-iodid, RhI ₃	Fa. Degussa, Hanau, 99 %
Rubidium, Rb	Fa. Merck, Darmstadt, > 98 %
Ruthenium, Ru	Fa. Degussa, Hanau, 99,9 %
Salpetersäure, HNO ₃	Fa. Merck, Darmstadt, 48 %
Salzsäure, HCl	Fa. Merck, Darmstadt, 36 %
Stickstoff, N ₂	Fa. Messer, Krefeld, 99,996 %
Strontium, Sr	Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen, 99,95%
Uran, ²³⁸ U	Fa. Merck, Darmstadt, isotopenrein, 99,9 %
Wasserstoff, H ₂	Fa. Messer, Krefeld, 99,8 %

2.5.2. Darstellung literaturbekannter Zwischenprodukte

LiNH ₂ , NaNH ₂ , KNH ₂ , RbNH ₂ , Ca(NH ₂) ₂ , Sr(NH ₂) ₂ , Li ₃ N, Ca ₃ N ₂ , Sr ₂ N	Darstellung aus den Metallen und NH ₃ nach [BOCK, 1984]. Darstellung aus den Elementen nach [BROKAMP, 1991].
Pd(NH ₂) ₂ , Rh(NH ₂) ₃	Darstellung aus PdI ₂ bzw. RhI ₃ , KNH ₂ und NH ₃ nach [Pd: TENTEN, 1991], [Rh: WATT, 1948].
PdI ₂	Darstellung aus Pd, HNO ₃ und KI nach [THIELE, 1967].
UH ₃	Darstellung aus den Elementen nach [BURKE, 1947].

III Versuche zur Darstellung ternärer Urannitride

1. Einleitung

Ternäre Nitride des Urans mit Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems werden bisher kaum in der Literatur erwähnt. Dies ist überraschend, da Uran zweifellos ein „Nitridbildner“ ist. So kennt man vier gut charakterisierte binäre Urannitride: UN (NaCl-Typ), α - U_2N_{3+x} (Mn_2O_3 -Typ, kubisch), UN_{2-x} (CaF_2 -Typ) [alle RUNDLE, 1948] sowie β - U_2N_{3-x} (La_2O_3 -Typ, hexagonal) [STÖCKER, 1966]. Der strukturelle Zusammenhang zwischen α - U_2N_{3+x} und UN_{2-x} wurde mit Neutronenbeugungsmethoden von [MASAKI, 1975] untersucht.

Wegen seiner Bedeutung als Kernbrennstoff¹ war vor allem das Uranmononitrid Gegenstand zahlreicher und umfassender Untersuchungen. Dabei stand besonders das Verhalten gegenüber anderen Übergangselementen und deren Nitriden im Mittelpunkt des Interesses. So ist UN in jedem Lanthanoid- und Actinoidnitrid in jedem Verhältnis löslich [HOLLECK, 1968A; HOLLECK, 1969]. Aber auch mit einigen d-Metallnitriden - z.B. ZrN und HfN - bildet es vollständige Mischkristallsysteme [HOLLECK, 1968B].

Mit anderen Übergangsmetallen bildet es ternäre Nitride (z.B. U_2MN_3 , $M = Cr, Mn$ [BENZ, 1970]; UMN_2 , $M = V, Nb, Ta$ [HOLLECK, 1970]). Dagegen wird mit Eisen [GUHA, 1971] und Nickel [GUHA, 1972] die Bildung ternärer Nitride nicht beobachtet.

Das einzige literaturbekannte ternäre Nitrid des Urans mit einem Alkalimetall ist in [PALISAAR, 1971] beschrieben. Es handelt sich um ein Li_2UN_2 , das durch Umsetzung von Li_3N mit UN im Ammoniakstrom bei Temperaturen zwischen 750 °C und 950 °C erhalten wurde. Anhand von Vergleichen der Beugungsmuster von Debye-Scherrer-Aufnahmen schlossen die Autoren auf eine Isotypie zu Li_2ThN_2 . Allerdings erhielten sie stets nicht phasenreine Produkte. Darüberhinaus wurde die Existenz einer lithiumärmeren Phase vermutet.

Weiterhin untersuchte man das Verhalten von UN gegenüber Natrium bei hohen Temperaturen. Eine Reaktion bzw. Bildung eines ternären Nitrides wurde nicht beobachtet [HOLLECK, 1981]. Allerdings legen Bestimmungen des Benetzungsverhaltens von UN durch Na eine Oberflächenreaktion nahe [CHASANOV, 1965].

¹ (U,Pu)N wurde neben (U,Pu)O₂ und (U,Pu)C in sogenannten „Schnellen Brütern“ verwendet.

2. Untersuchungen zum System Li-U-N

2.1. Überblick über das System Li-U-N

2.1.1. Synthesen

Umsetzungen von Li_3N oder LiNH_2 mit UH_3 oder UN_x unter Stickstoff bei Temperaturen zwischen $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $1000\text{ }^\circ\text{C}$ führen zu Präparaten, die in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis unterschiedliche Beugungsbilder ergeben. Diese sind zumeist nicht binären Phasen zuzuordnen und lassen auf eine große Fülle an Verbindungen in diesem System schließen. Die Vielfalt erschwert jedoch die Synthese einphasiger Präparate. Bis auf LiUN_2 konnte keine weitere Phase bis zum Abschluß der experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit isoliert werden. Am einfachsten lassen sich Produkte charakterisieren, die durch die Umsetzung von Li_3N mit UH_3 erhalten werden.

Im weiteren wird nur auf ausgewählte Präparate eingegangen, die nach folgender Synthesemethode erhalten wurden: 2 bis 20 mmol Li_3N und 2 mmol UH_3 werden im Handschuhkasten unter Argon vermennt und feingemörsert. Das Eduktgemenge wird in einen Korundtiegel gegeben und dieser in ein Metallreaktionsrohr (200 ml) überführt, das senkrecht in einen Ofen eingeführt wird. An einem Tensieudiometer wird das Reaktionsrohr evakuiert und mit Stickstoff (1 bar) befüllt. Anschließend heizt man bis T_{max} auf und hält die Temperatur 2 bis 3 Tage. Durch Abschalten des Ofens wird in minimaler Zeit abgekühlt.

Stets fielen die Produkte als dunkelgraue bis schwarze, feinteilige Pulver an. Versuche, durch Tempern bei mittlerer Temperatur (z.B. $500\text{ }^\circ\text{C}$) oder durch langsames Aufheizen bzw. Abkühlen, deren Kristallinität zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Bei Verwendung von größeren Mengen an Li_3N wurden gelbe Kristallite beobachtet, in denen sich mittels EDX Aluminium nachweisen ließ. Es handelte sich daher um nicht genauer charakterisierte Reaktionsprodukte von Li_3N mit dem Korundrohr.

Die Röntgenbeugungsbilder der Reaktionsprodukte mit Eduktverhältnissen kleiner 1:1 bei einer maximalen Reaktionstemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen neben LiUN_2 die Anwesenheit von $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$. Dies deutet darauf hin, daß LiUN_2 die lithiumärmste Phase im ternären System Li/U/N ist.

2.1.2. Tabellarische Übersicht über Reaktionsansätze

Einige ausgewählte Präparate sind in Tabelle 2.1.2.a. aufgeführt. Man kann mindestens vier unterschiedliche Phasen identifizieren, die sich (wahrscheinlich) dem System Li-U-N zuordnen lassen. Die Auswertung einiger der zugrunde liegenden Guinierfilme findet sich in den entsprechenden Kapiteln. Die in Tabelle 2.1.2.b. aufgeführten Phasen I bis IV sind wiederholt beobachtet worden und können problemlos reproduziert werden.

Tab. 2.1.2.a.: Ausgewählte Reaktionen von Li_3N mit UH_3 .

Präparat	Eduktverhältnis $\text{Li}_3\text{N} : \text{UH}_3$	$t(\text{T}_{\text{max.}})$ [d]	$\text{T}_{\text{max.}}$ [°C]	Röntgenographische Analyse
a	1 : 3	2	900	Phase I + $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$
b	1 : 1	3	900	Phase I
c	1 : 1	3	600	Phasen I + II
d	1 : 1	3	500	Phasen III + unbekannte Produkte
e	2 : 1	2	900	Phasen I + II
f	2 : 1	2	600	Phase I + II
g	3 : 1	2	600	Phase II
h	3 : 1	3	600	Phase I + II
i	3 : 1	3	900	Phasen I + II + IV
j	5 : 1	3	500	Phase III + unbekannte Produkte
k	5 : 1	3	600	Phase II + unbekannte Produkte
l	5 : 1	3	800	Phasen II + IV
m	5 : 1	3	900	Phasen II + IV

Tab. 2.1.2.b.: Metrik und Zellparameter für identifizierte Phasen im System Li-U-N.

Phase	Zusammensetzung	Metrik	Gitterparameter		
			a [Å]	c [Å]	V_{EZ} [Å ³]
Phase I	LiUN_2	tetragonal	4,38082(3)	11,0439(1)	211,9
Phase II	Li_2UN_2	trigonal	3,4215(5)	5,3562(7)	54,47
Phase III	$(\text{Li}_x\text{U}_{1-x})\text{N}$	kubisch	4,890(1)	a	116,9
Phase IV	unbekannt	tetragonal	9,456(3)	9,850(3)	880,7

In den Beugungsbildern der Präparate d, j und k treten Reflexe auf, die keiner in der Literatur beschriebenen Verbindung zuzuordnen sind. Diese lassen sich nicht sinnvoll indizieren bzw. sind nicht mit den Reflexen einer identifizierten Verbindung in Einklang zu bringen (z.B. im Sinne einer Überstruktur). Es ist nicht auszuschließen, daß diese Reflexe auf weitere Phasen im System Li-U-N hinweisen.

2.2. Ein Lithiumnitridouranat(V), LiUN₂

2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Als Produkt der Umsetzung von 2 mmol Li₃N und 2 mmol UH₃ (900 °C, zwei Tage) fiel ein dunkelgraues, feinteiliges und wenig feuchtigkeitsempfindliches Pulver an. Versuche, durch Tempern bei mittlerer Temperatur (z.B. 500 °C) oder durch langsames Aufheizen bzw. Abkühlen die Kristallinität zu erhöhen, waren nicht erfolgreich.

2.2.2. Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung

Ein Beugungsdiagramm ließ sich tetragonal indizieren. Die Auslöschungsbedingung $h+k+l=2n$ deutet auf ein innenzentriertes Bravaisgitter hin. Die Nebenbedingungen für die Reflexklassen $hk0$: $h+k=2n$ und für $0kl$: $k,l=2n$ lassen für eine Strukturbestimmung als höchstsymmetrische Raumgruppen $I4_1/amd$ (Nr. 141) und $I42d$ (Nr. 122) zu. Durch Besetzung der niedrigstzähligen Lage 4a in beiden Raumgruppen mit Uran läßt sich das vollständige Röntgenbeugungsdiagramm mittels des Programms *Lazy Pulverix* generieren.

Die Anpassung eines Röntgenpulverdiffraktogramms (Abb. 2.2.2.a.) nach dem Rietfeldverfahren bestätigt in der Raumgruppe $I4_1/amd$ die Lage 4a für Uran und es wird mit der Lage 8e (0, 0, 0,2137) eine plausible Position für Stickstoff gefunden. Die Lage des Lithiums - und damit die Zusammensetzung der tetragonalen Phase - kann aufgrund des geringen Streuvermögens von Lithium im Vergleich zu Uran nicht sicher bestimmt werden. Allerdings lassen sich die möglichen Positionen anhand von Betrachtungen der resultierenden Abstände Li-Li, Li-U und Li-N auf die Lagen 4b (0, 0, 1/2) und 8d (1/2, 1/4, 1/8) beschränken. Andernfalls ergeben sich deutlich zu kurze Abstände und „nicht plausible“ Koordinationssphären für Lithium. Kristallographische Daten und Details der Rietfeldverfeinerung finden sich in den Tabellen 2.2.2a. und b..

Die Bestimmung der Position und Anzahl der Lithiumatome und die Verifizierung der Lage des Stickstoffs gelang durch Auswertung eines Neutronenbeugungsexperiments am ROTAX. Die Rietfeldverfeinerung der erhaltenen Beugungsdiagramme bestätigt die vermutete Position des Stickstoffs und die Besetzung der Lage 4b durch Lithium. Es resultiert die Zusammensetzung LiUN₂ für die Phase I im System Li-U-N. Die Verfeinerung eines alternativen Modells mit Besetzung Lage 8d für Lithium konvergiert nicht und kann somit ausgeschlossen werden.

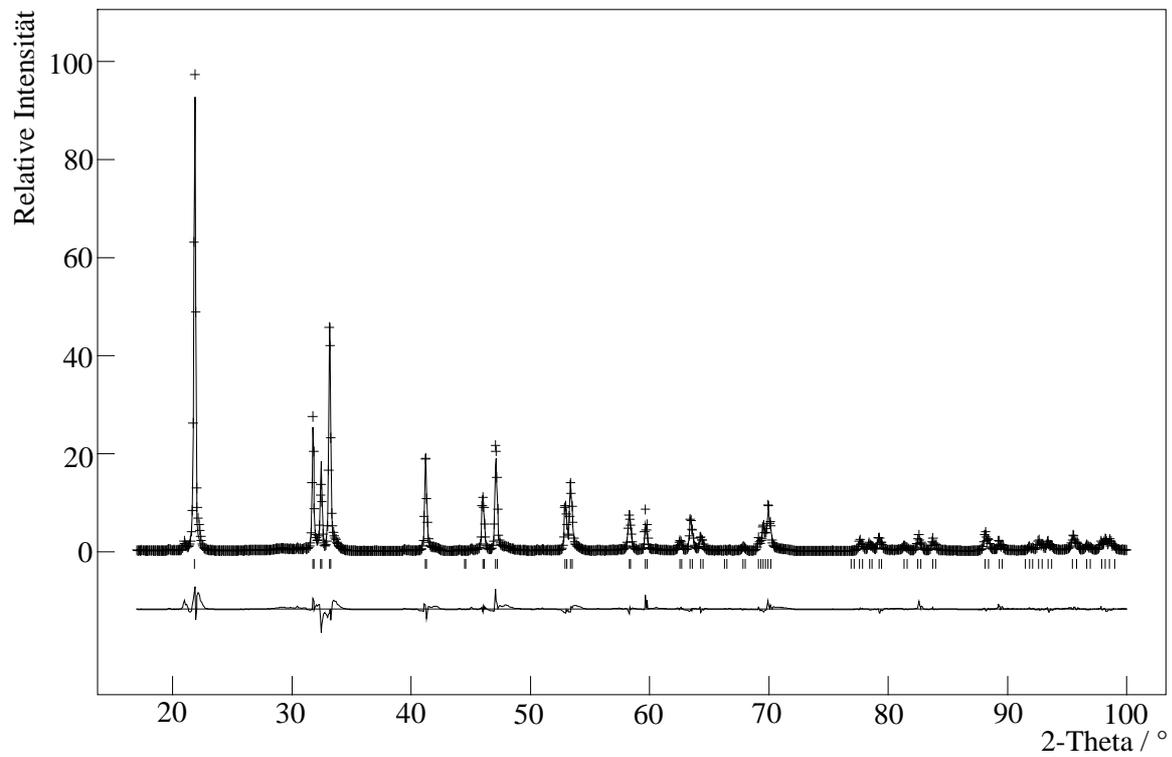


Abb. 2.2.2.a.: Röntgenbeugungsdiagramm von LiUN_2 , RT, $\text{CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$.

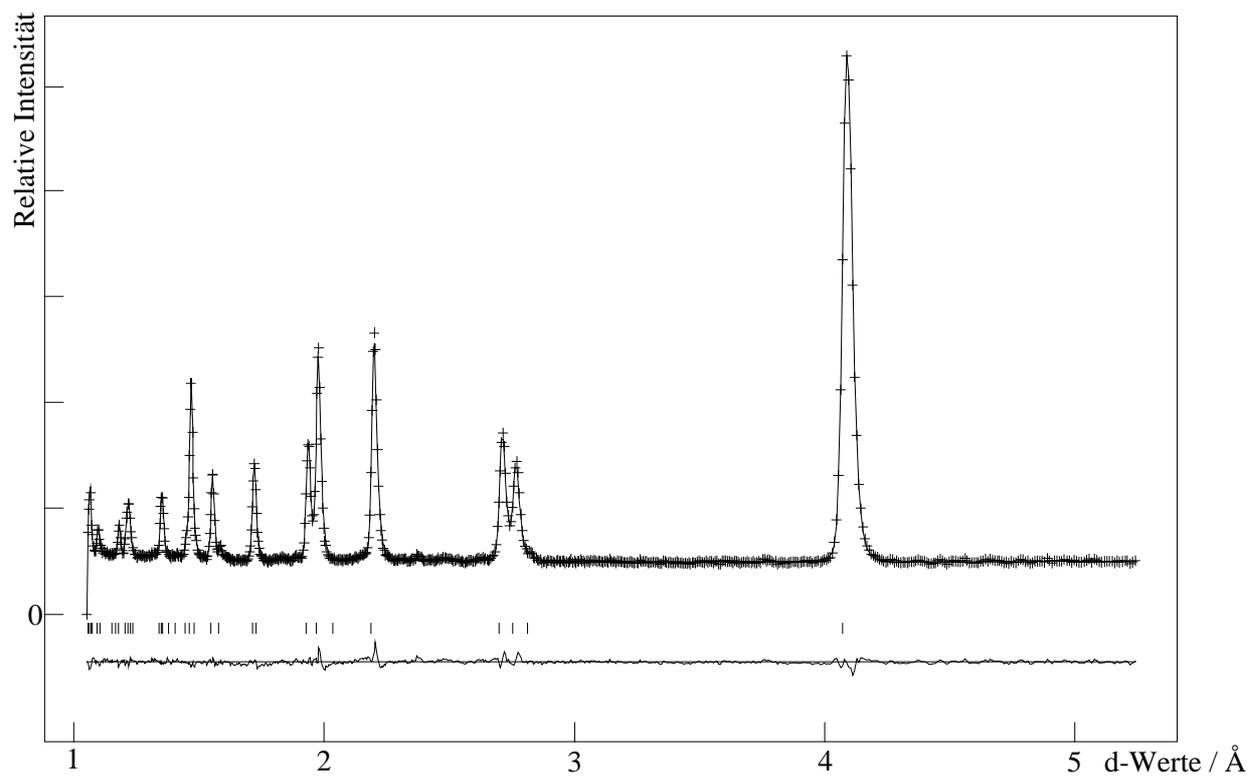


Abb. 2.2.2.b.: Neutronenbeugungsdiagramm von LiUN_2 , TOF, RT, Bank 1: $28,9^\circ$ 2-Theta.

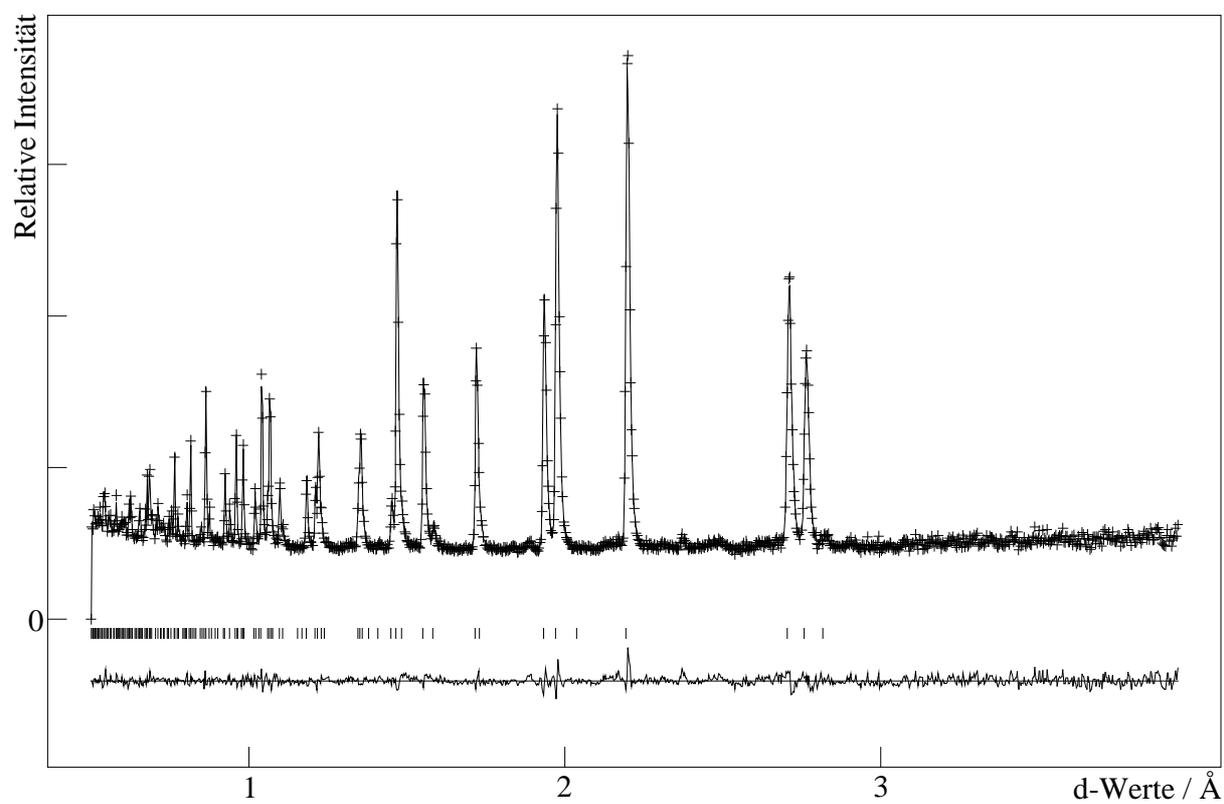


Abb. 2.2.2.c.: Neutronenbeugungsdiagramm von LiUN_2 , TOF, RT, Bank 2: $72,7^\circ$ 2-Theta.

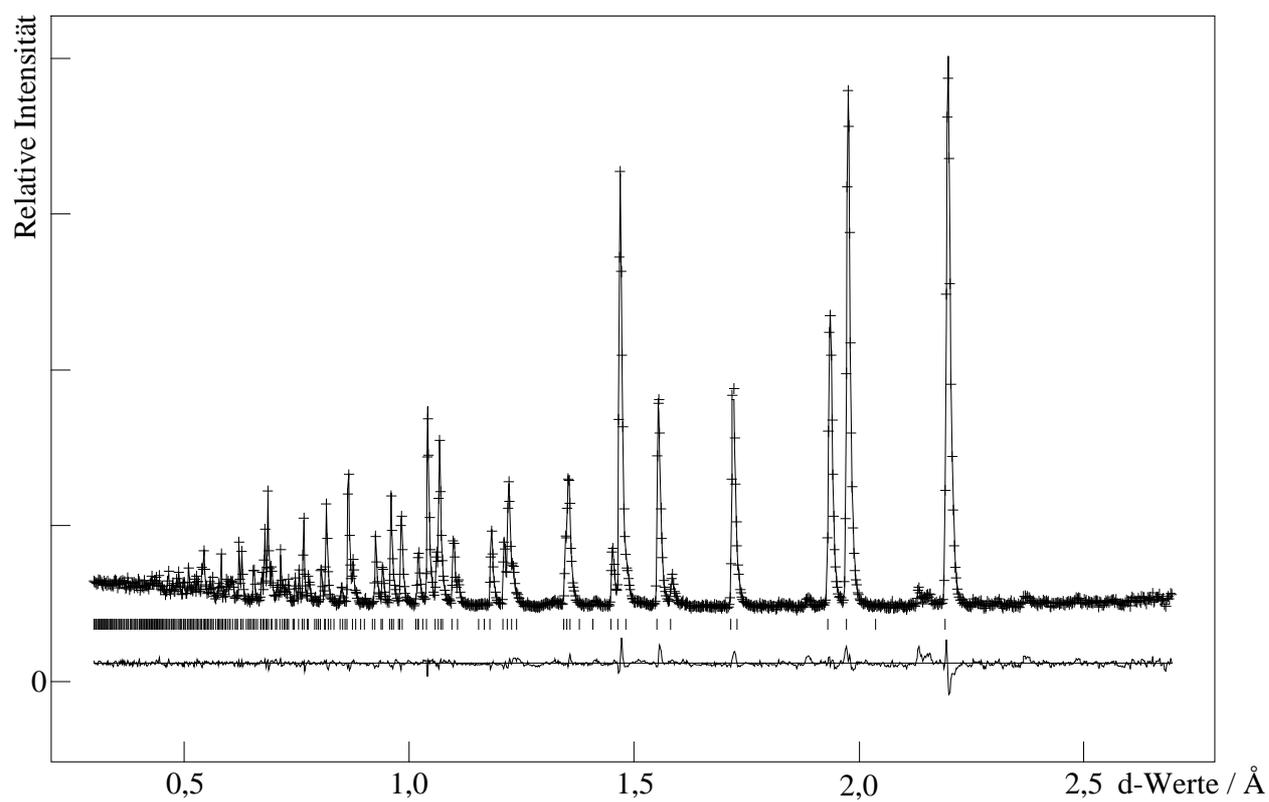


Abb. 2.2.2.d.: Neutronenbeugungsdiagramm von LiUN_2 , TOF, RT, Bank 3: $122,4^\circ$ 2-Theta.

Tab. 2.2.2.a.: Kristallographische Daten und Details einer Rietfeldverfeinerung für LiUN_2 .

Neutronenbeugung		Röntgenbeugung		
Raumgruppe	I4 ₁ /amd (Nr. 141)			
Gitterparameter [Å]	a = 4,38082(3) c = 11,0439(1)	a = 4,3965(2) c = 11,059(4)		
V _{EZ} [Å ³]	212,918(0,03)	212,75(2)		
Z	4			
D _x [g/cm ³]	8,741	8,517		
Detektorwinkel [°]	28,9	72,7	122,4	16 - 100
d _{min} [Å]	0,2	0,2	4	-
Summe der gemeinsam verfeinerten Variablen	56			14
- Profilparameter	6	6	6	6
- Untergrundparameter	4	8	8	6
R _{p(all)} [%]	1,89	3,31	2,14	15,30
wR _{p(all)} [%]	2,52	3,81	2,49	23,13
R _{Bragg} (F ²) [%]	4,73	9,14	10,17	11,44

Tab. 2.2.2.b.: Atomlagen (Raumgruppe I4₁/amd (Nr. 141), zentrosymmetrische Aufstellung) und Temperaturfaktoren isotroper thermischer Auslenkung für LiUN_2 .

Atomlage (Wyck.)	x	y	z	SOF	U _{iso} [10 ⁻³ Å ²]
U (4a)	0	3/4	1/8	1	5,15(2)
Li (4b)	1/2	1/4	1/8	1	24,5(9)
N (8e)	0	1/4	0,08425(6)	1	10,0(2)

Tab. 2.2.3.a.: Ausgewählte Abstände und Winkel in LiUN_2 .

Abstände [Å]	Winkel [°]		
U-N	4 x 2,236(1) 2 x 2,311(1)	N-U-N	4 x 78,39(2) 4 x 92,32(1)
U-Li	4 x 3,098(1)		4 x 101,61(2)
U-U	4 x 3,524(1)		2 x 156,78(2) 1 x 180
Li-N	4 x 2,236(1) 2 x 3,211(1)	N-Li-N	4 x 92,32(1)
Li-Li	4 x 3,524(1)		2 x 156,78(2)
N-N	2 x 2,874(1) 4 x 3,226(1) 4 x 3,524(1) 2 x 4,266(1)		

2.2.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

LiUN_2 kristallisiert isopunktuell zum $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typ [BARBLAN, 1944]. Dieser Strukturtyp lässt sich sowohl von der Anatasstruktur als auch vom NaCl-Typ ableiten [HOPPE, 1966]. Die Stickstoffatome realisieren eine deutlich verzerrte, kubisch dichte Packung, in der geordnet die Hälfte der Oktaederlücken durch Uran besetzt sind; d.h., die UN_2 -Teilstruktur ist analog zur Struktur des Anatas. Die Lithiumatome befinden sich in den verbleibenden Oktaederlücken (Abb. 2.2.3.a.).

Entsprechend dem großen c/a -Verhältnis von 2,52 ist die oktaedrische 4+2-Koordination (Abb. 2.2.3.b.) des Urans durch Stickstoff deutlich verzerrt. Die U-N-Abstände liegen zwischen 2,24 Å in der ab -Ebene und 2,31 Å entlang der c -Achse.

Dagegen kann man bei der Umgebung des Lithiums (Abb. 2.2.3.c.) durch Stickstoff nicht mehr von einer oktaedrischen Koordination sprechen, da die Spitzen der Oktaeder entlang der c -Achse deutlich weiter entfernt sind als die nächstgelegenen Uranatome. Die resultierende erste Koordinationssphäre (mit KZ = 4) ist eher als verzerrt quadratisch planar oder als verzerrt tetraedrisch anzusehen.

Für Stickstoff ergibt sich eine pyramidale 4+1-Koordination (Abb. 2.2.3.d.), wobei je zwei Li- und U-Atome in der ab -Ebene die Basis der Pyramide bilden, während sich ein weiteres U-Atom an deren Spitze befindet.

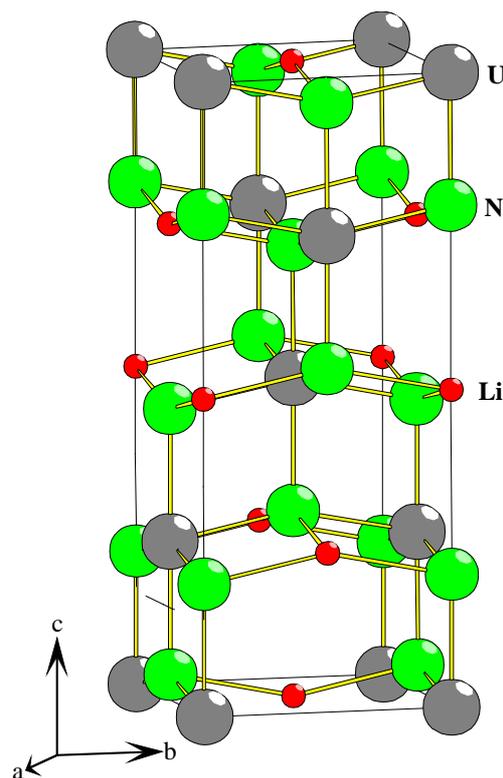


Abb. 2.2.3.a.: Die Elementarzelle von LiUN_2 ; Darstellung in der azentrischen Aufstellung der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141).

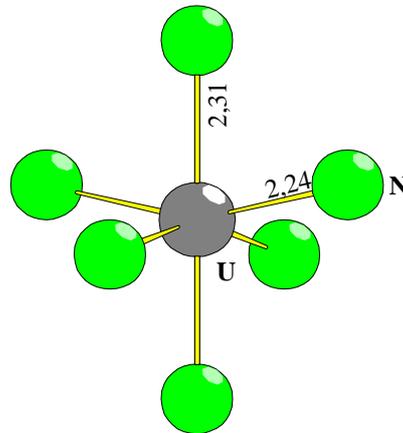


Abb. 2.2.3.b.: *Verzerrt oktaedrische Umgebung von Uran durch Stickstoff in LiUN_2 . Abstände in Å.*

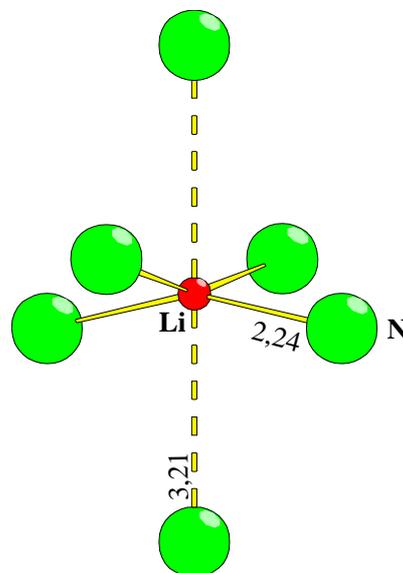


Abb. 2.2.3.c.: *Verzerrt quadratisch planare (oder verzerrt tetragonale) Umgebung von Lithium durch Stickstoff in LiUN_2 . Da sich der α - LiFeO_2 -Typ vom Aristotyp NaCl ableiten läßt, sind auch die übernächsten N-Atome zur Verdeutlichung der Oktaederlücke dargestellt. Abstände in Å.*

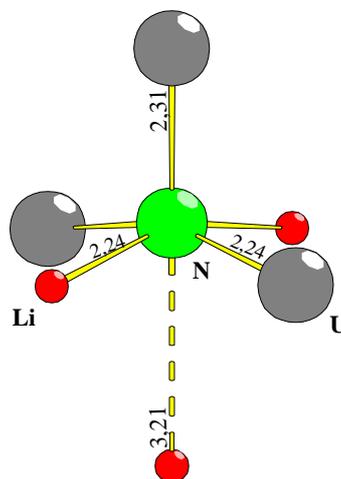


Abb. 2.2.3.d.: *Quadratisch pyramidale Umgebung von Stickstoff durch Uran und Lithium in LiUN_2 . Das übernächste Li-Atom ist zur Verdeutlichung der Oktaederlücke des Aristotyps NaCl dargestellt. Abstände in Å.*

2.2.4. Magnetische Eigenschaften von LiUN_2

Nach der Zusammensetzung muß in LiUN_2 für Uran die Oxidationszahl +5 gelten. Damit ist für die Verbindung die Bestimmung magnetischer Eigenschaften von Interesse. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen ein schwach antiferromagnetisches Verhalten (Abb. 2.2.4.a.) mit einer Néel-Temperatur von ca. 120 K. Die Größe der magnetischen Suszeptibilität liegt in der gleichen Größenordnung wie die von LiUO_3 [RÜDORFF, 1957], hat aber temperaturabhängig einen anderen Verlauf. Die Gründe hierfür sind noch unbekannt, könnten aber z.B. in der unterschiedlichen Kristallstruktur begründet sein. So liegen in der Struktur von LiUO_3 (LiNbO_3 -Struktur, [KEMMLER, 1965]) allseits spitzenverknüpfte nahezu ideale $\text{UO}_{6/2}$ -Oktaeder vor, während im LiUN_2 Kantenverknüpfungen der verzerrten $\text{UN}_{6/3}$ -Oktaeder vorkommen. Auch ein Einfluß der unterschiedlichen Liganden (Stickstoff bzw. Sauerstoff) ist nicht auszuschließen.

Neutronenbeugungsuntersuchungen bei 10 K lassen im Vergleich mit der Messung bei RT keine zusätzlichen Reflexe bzw. eine Änderung der Intensitäten in einzelnen Reflexen erkennen, die auf eine antiferromagnetische Überstruktur hindeuten (Abb. 2.2.4.c.).

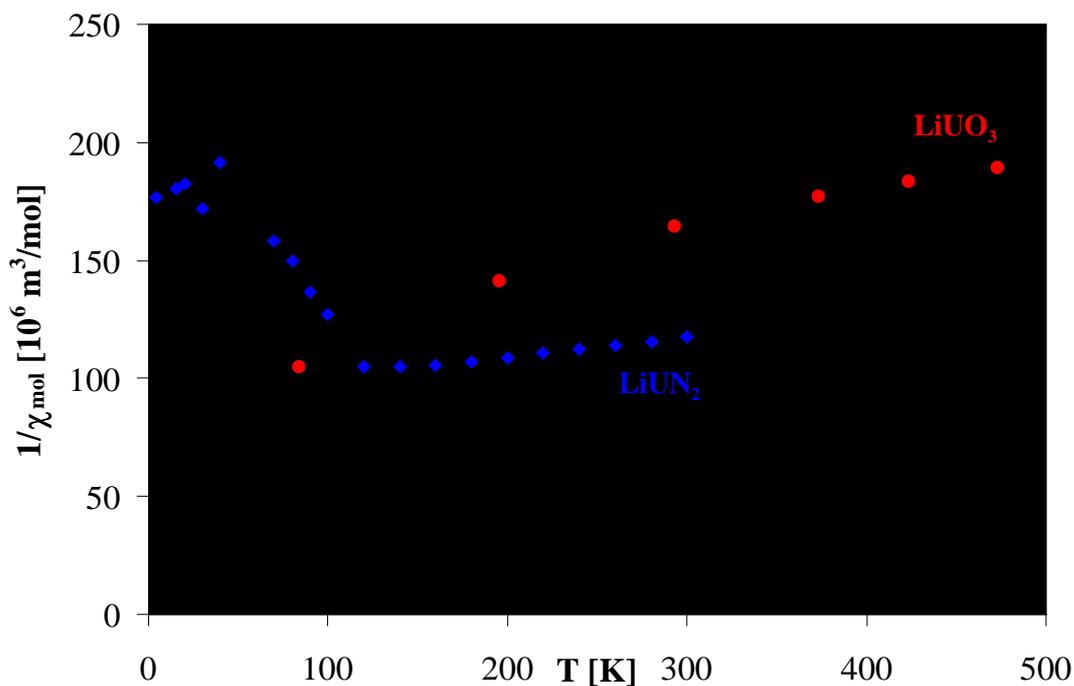


Abb. 2.2.4.a.: Reziproke magnetische Suszeptibilität gegen Temperatur von LiUN_2 im Vergleich mit LiUO_3 [RÜDORFF, 1957].

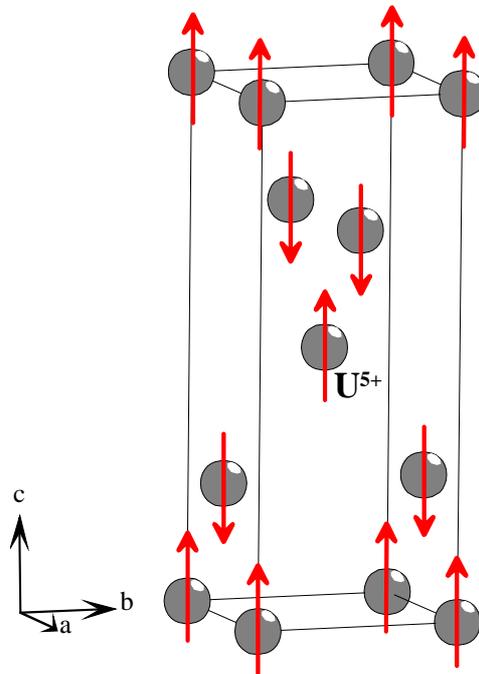


Abb. 2.2.4.b.: Ein willkürlich angenommenes, antiferromagnetisches Strukturmodell für LiUN_2 , das für die beschriebene Rietfeldverfeinerung verwendet wird. In diesem Modell sind die Vektoren (rote Pfeile) der magnetischen Momente antiparallel zur kristallographischen c-Achse ausgerichtet. Die N- und Li-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

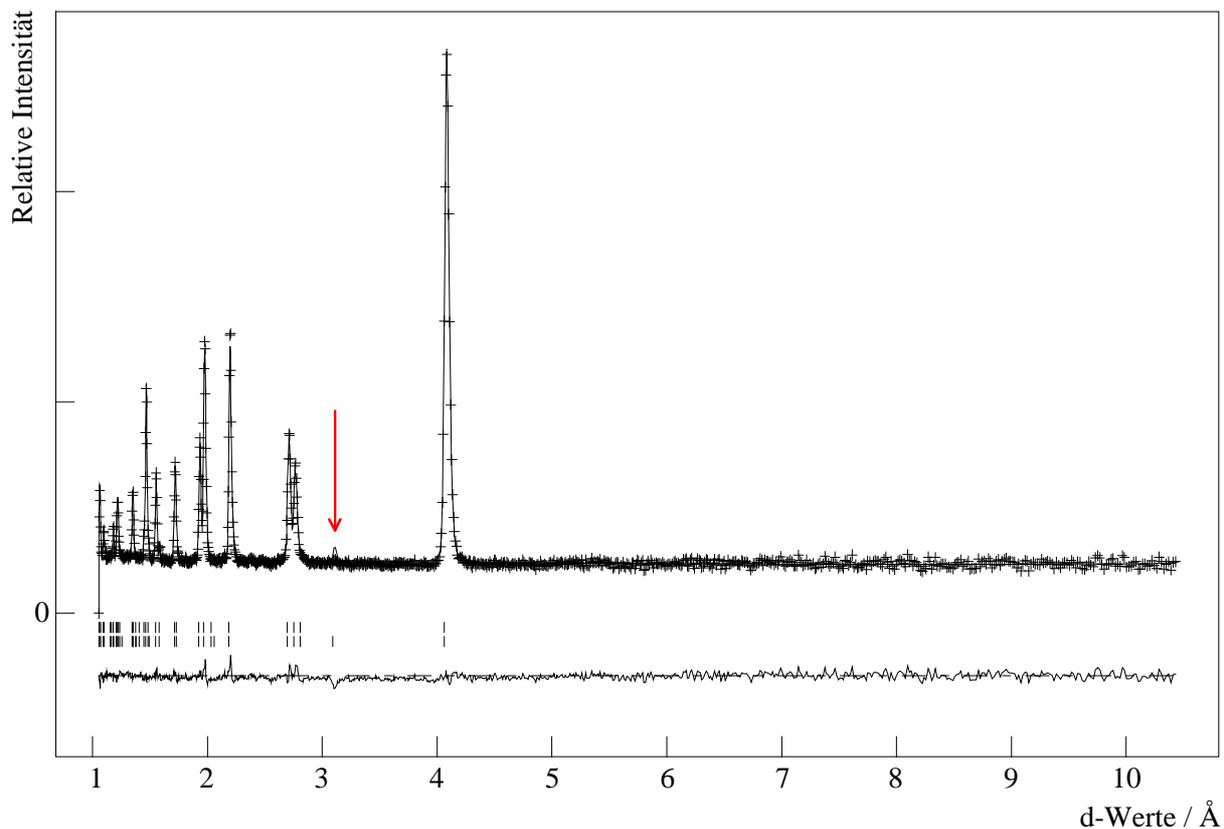


Abb. 2.2.4.c.: Rietfeld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von LiUN_2 (TOF, 10 K, Bank 1: $28,9^\circ$ 2-Theta). Der Pfeil markiert den Reflex, der bei der Verfeinerung des in Abb. 2.2.4.b. skizzierten Modells und bei einem angenommenen magnetischen Moment von $2 \mu_B$ des U^{5+} deutlich sichtbar wäre.

Versucht man ein willkürlich angenommenes antiferromagnetisches Strukturmodell mit Ausrichtung der magnetischen Momente antiparallel zur kristallographischen c-Achse anhand der Tieftemperatur-Neutronenbeugungsdaten zu verfeinern, erkennt man bei einem angenommen magnetischen Moment von $2 \mu_B$ das Auftreten eines zusätzlichen Reflexes (Abb. 2.2.4.c.). Reduziert man das angenommene magnetische Moment auf $1 \mu_B$, ist dieser zusätzliche Reflex kaum noch sichtbar. Das läßt den Schluß zu, daß das magnetischen Moment von U^{5+} in $LiUN_2$ kleiner $1 \mu_B$ sein sollte. Dies legen auch Berechnungen des magnetischen Moments von U^{5+} im KUO_3 nahe. [HINATSU, 1998] gibt einen Wert von $0,66 \mu_B$ an. Die Autoren konnten bei Tieftemperatur-Neutronenbeugungsexperimenten an einem HRPD² ebenfalls keine Überstrukturreflexe detektieren, die eine Bestimmung einer antiferromagnetischen Überstruktur ermöglicht hätten. Sie führten dies auf die geringe Größe des magnetischen Moments von U^{5+} zurück.

² HRPD = *High Resolution Powder Diffractometer*; Hochauflösendes Neutronenbeugungs Pulverdiffraktometer.

2.2.5. Elektronische Eigenschaften von LiUN₂

Die Leitfähigkeit von LiUN₂ wird in einem Temperaturbereich von 33 K bis 323 K gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels eines Arrhenius-plots [ATKINS, 1987] von $\ln(\sigma/\sigma_0)$ gegen $1/T$. Für Halbleiter erhält man eine Gerade mit negativer Steigung. Aus der Steigung kann die Bandlücke wie folgt bestimmt werden:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_g}{2kT}$$

Die Auftragung von $\ln\frac{\sigma}{\sigma_0}$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt eine Gerade mit der Steigung m :

$$m = -\frac{E_G}{2k} \Leftrightarrow E_G = -2km$$

σ = Leitfähigkeit, k = Boltzmann-Konstante,
 E_G = Aktivierungsenergie zur Überwindung der Bandlücke (= Größe der Bandlücke).

Die Leitfähigkeit von LiUN₂ nimmt mit steigender Temperatur zu (Abb. 2.2.5.a.). Aus der Steigung des intrinsischen Bereiches wird eine Bandlücke von 0,11 eV berechnet.

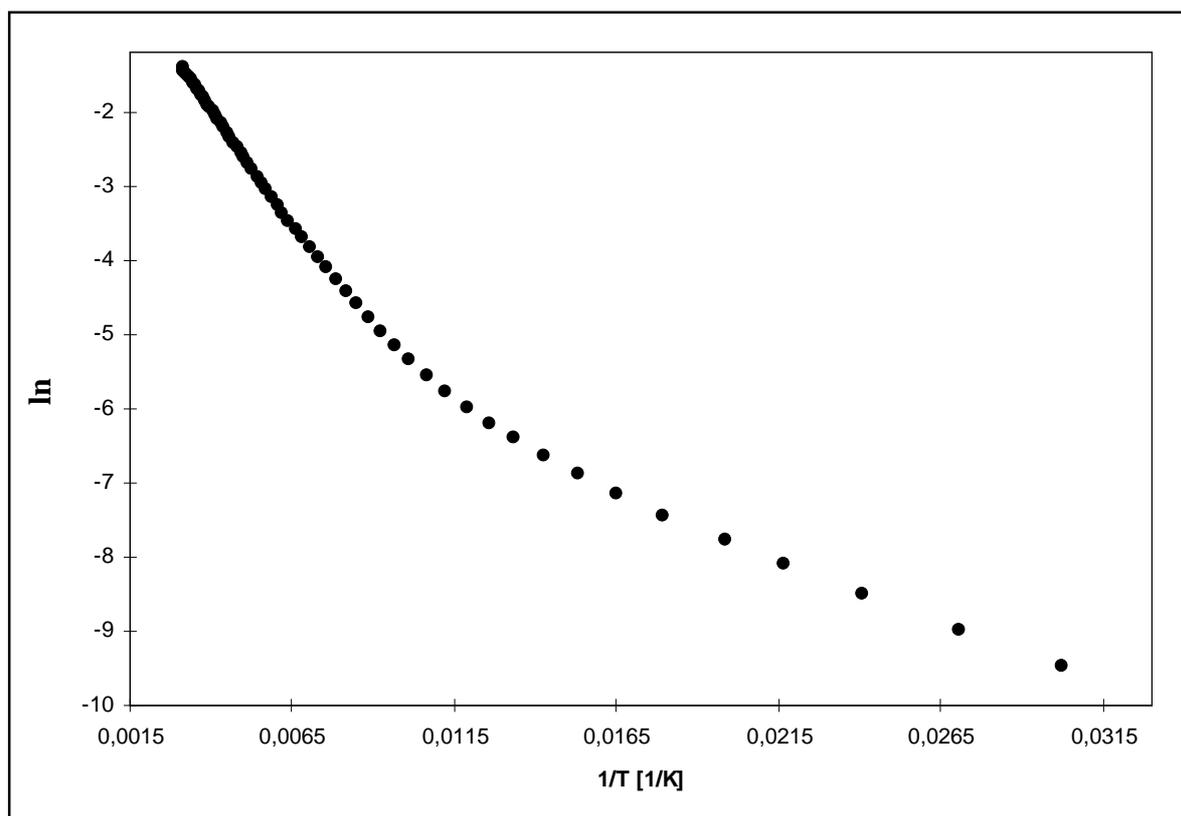


Abb. 2.2.5.a.: Arrhenius-plot der Leitfähigkeitsmessungen von LiUN₂.

2.3. Ein Dilithiumnitridouranat(IV), Li_2UN_2

2.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die in [PALISAAR, 1971] erstmalig erwähnte Verbindung Li_2UN_2 wird auch bei Umsetzungen mit verschiedenen Eduktverhältnissen von Li_3N und UH_3 und variierenden Reaktionstemperaturen beobachtet. Dabei erweist sich kein Präparat als röntgenographisch phasenrein. Setzt man z.B. Li_3N mit UH_3 im Verhältnis 3:1 bei 900 °C und einer Reaktionszeit von 2 Tagen um, so läßt sich neben Li_2UN_2 auch LiUN_2 nachweisen (Tab. 2.3.2.a.).

Beste Ergebnisse bezüglich der Phasenreinheit ließen sich durch die Umsetzung von Li_3N mit UH_3 im Verhältnis 3:1 bei 600 °C bei einer Reaktionszeit von 2 Tagen erzielen. Das erhaltene Präparat besteht hauptsächlich aus einem grauschwarzen Pulver. Allerdings fallen gelbe bis orangefarbene und einige schwarze Kristalle auf. Mörsert man das Pulver in einen Achatmörser, wird das gesamte Präparat sandfarben. Das läßt vermuten, daß zumindest die Hauptphase Li_2UN_2 selbst nicht schwarz ist und die Farbe nur durch einen Oberflächeneffekt ungemörselter Körnergrößen zustande kommt. Li_2UN_2 ist feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich innerhalb von Stunden an Luft zu bisher nicht charakterisierten Produkten.

2.3.2. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung

Mehrere visuell geeignet erscheinende Kristalle wurden in einem Markröhrchen mit 0,1 mm Durchmesser isoliert und auf einem κ -CCD Diffraktometer (Nonius) zur Bestimmung von Metrik und Symmetrie vermessen. Dabei erwiesen sich die meisten Individuen als stark verwachsen, so daß die Bestimmung der Metrik mißlang. Allerdings wurde anhand ermittelter Gitterparameter ein gelber Kristall als Li_2NH und je ein roter und ein schwarzer Kristall als Li_3N identifiziert.

Um eine Pulveraufnahme an einem κ -CCD anzufertigen, wurde ein Teil des Pulvers gemörsert in ein Markröhrchen mit 0,2 mm Durchmesser überführt. Die Pulveraufnahme zeigte durch außergewöhnlich starke *spots*, die auf den Debyeringen der Hauptphase liegen, das Vorhandensein von Li_2UN_2 -Einkristallen an. Diese Kristalle sind aber zu klein, um sie im Handschuhkasten oder unter Petrolether isolieren zu können.

Tabelle 2.3.2.a. zeigt beispielhaft die Indizierung von beobachteten und berechneten Reflexlagen und Intensitäten von einem Li_2UN_2 -haltigen Präparat an einem Guinierfilm.

Die in [PALISAAR, 1971] veröffentlichten Daten (Debye-Scherrer) in der Raumgruppe P3 sind den hier erhaltenen Daten in der Raumgruppe P3m1 gegenübergestellt.

Tab. 2.3.2.a.: Indizierung beobachteter und berechneter Reflexlagen eines Guinierfilms ($\text{CuK}\alpha_1$) des Produktes der Umsetzung von $\text{Li}_3\text{N}/\text{UH}_3$ -Gemenges (3:1) bei 900 °C.

LiUN_2 I4 ₁ /amd				Li_2UN_2 P3 [Palisaar, 1971]			Li_2UN_2 P3m1		
Nr.	2 $\theta_{\text{obs.}}$	2 $\theta_{\text{ber.}}$	h k l	2 $\theta_{\text{Lit.}}$ ⁽¹⁾	h k l	I _{gesch.}	2 $\theta_{\text{ber.}}$	h k l	I _{ges.}
1	16,66			16,63	0 0 1	m - st	16,64	0 0 1	st
2	21,85	21,81	1 0 1						
3	30,24			30,25	1 1 0	m - st	30,25	1 0 0	st
4	31,65	31,73	1 0 3						
5	32,38	32,41	0 0 4						
6	33,06	33,14	1 1 2						
7	33,66			33,63	0 0 2	s	33,65	0 0 2	-
8	34,74			34,72	1 1 1	st	34,74	1 0 1	ssst
9	41,15	41,18	2 0 0						
10	45,18	45,18	1 0 5						
11	45,90			45,86	1 1 2	m - st	45,90	1 0 2	m
-	-	-	-	47,00	2 1 0	sss	n.b.	-	-
12	47,03	47,07	2 1 1						
13	51,50			51,47	0 0 3	ss	51,49	0 0 3	ss
14	53,76			53,76	3 0 0	m	53,78	1 1 0	m
15	56,68			56,67	3 0 1	m - s	56,68	1 1 1	m
-	-	-	-	59,02	2 1 2	sss	n.b.	-	-
16	60,90			60,86	1 1 3	s	60,87	1 0 3	s
17	65,60			n.b.	2 2 1	-	65,55	2 0 1	s
18	73,30			n.b.	2 2 2	-	73,37	2 0 2	ss
19	76,74			n.b.	3 0 3	-	77,76	1 1 3	ss
20	78,89			n.b.	1 1 4	-	78,88	1 0 4	ss

⁽¹⁾ Daten aus den in [PALISAAR, 1971] angegebenen $\sin^2 \theta$ -Werten berechnet.

Tab. 2.3.2.b.: Lageparameter von Li_2UN_2 in den Raumgruppen P3 und P3m1. Die Parameter der entsprechenden Strukturtypen sind [PALISAAR, 1971] entnommen.

Li_2ThN_2 -Typ, P3 (Nr. 147)					Li_2ZrN_2 -Typ, P3m1 (Nr. 164)				
Atom	Lage	x	y	z	Lage	x	y	z	
U(1)	1a	0	0	0	1a	0	0	0	
U(2)	2d	1/3	2/3	0,02					
N	6g	0,34	0,01	0,27	2d	1/3	2/3	0,23	
Li	6g	0,35	0,03	0,63	2d	1/3	2/3	0,61	

Vergleicht man die erhaltenen Daten mit denen, die in [PALISAAR, 1971] veröffentlicht wurden, so fällt auf, daß die Reflexe (2 1 0) und (2 1 2) (P3, Nr. 147) hier nicht beobachtet werden. Indiziert man jedoch die die Reflexe in der trigonalen Raumgruppe P3m1 (Nr. 164) mit einer um den Faktor $a' = 1/\sqrt{3}$ a reduzierten Zelle, lassen sich alle Reflexe vollständig indizieren. Das legt die Vermutung nahe, daß Li_2UN_2 isotyp zu Li_2ZrN_2 und nicht isotyp zu

Li_2ThN_2 kristallisiert. In Tabelle 2.3.2..b. sind die Lageparameter für beide Strukturtypen aufgelistet.

Zur Verifizierung wurden die Intensitäten bestimmt und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Ein relativ hoher Untergrund und diffuse Reflexe in den Bereichen um 19° , 36° , 47° und 59° 2-Theta, die wahrscheinlich auf amorphe Verunreinigungen zurückzuführen sind, erschweren eine sorgfältige Anpassung der gemessenen Daten. Die Rietfeldverfeinerung der erhaltenen Daten ermöglicht immerhin eine Strukturanpassung des Li_2ZrN_2 -Modells (Abb. 2.3.2.a.). Die Anpassung mit dem Li_2ThN_2 -Modell konvergiert dagegen nicht. Insbesondere die Freigabe des z-Parameters von U(2) führt zu Divergenz in der Rietfeldverfeinerung. Besonders im Bereich um 47° 2-Theta wirkt sich ein diffuser Reflex störend aus, da dieser möglicherweise den schwachen Überstruktureflex (2 1 0) überlagert. Im weitgehend störungsfreien Bereich um 59° 2-Theta ist allerdings der zur größeren Elementarzelle gehörende Reflex (2 1 2) nicht zu beobachten (Abb. 2.3.2.b.).

Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis behindert auch die Anpassung des Li_2ZrN_2 -Modells und die Daten lassen sich nur begrenzt auswerten. Gibt man die Lageparameter von Stickstoff und Lithium frei, konvergiert die Rietfeldverfeinerung nicht. Daher werden von den Strukturparametern nur die Gitterkonstanten freigegeben. Diese Einschränkungen lassen eine akzeptable Anpassung des Li_2ZrN_2 -Modell zu. Da aufgrund des geringen Streuvermögens von Lithium und Stickstoff im Vergleich zu Uran prinzipiell nur sehr eingeschränkte Aussagen bezüglich der Lageparameter von N und Li aus Röntgenbeugungsdaten zu treffen sind, scheint ein solches Vorgehen gerechtfertigt. Details der Rietfeldverfeinerung und kristallographische Daten finden sich Tabelle 2.3.2.c. Die verwendeten Lageparameter in der Raumgruppe P3m1 (Nr. 164) sind in Tabelle 2.3.2.b. zusammengestellt.

Tab. 2.3.2.c.: Kristallographische Daten und Details der Rietfeldverfeinerung für Li_2UN_2 .

Raumgruppe	P3m1
Gitterparameter [Å]	a = 3,4215(5) c = 5,3562(7)
V_{EZ} [Å ³]	54,31(2)
Z	1
D_x [g/cm ³]	8,56
Detektorwinkel 2 θ [°]	2 - 85
Zahl der aller verfeinerten Variablen	15
- Profilparameter	5
- Untergrundparameter	7
R_p	10,25
wR_p	14,35
R_{Bragg} (F^2)	20,20

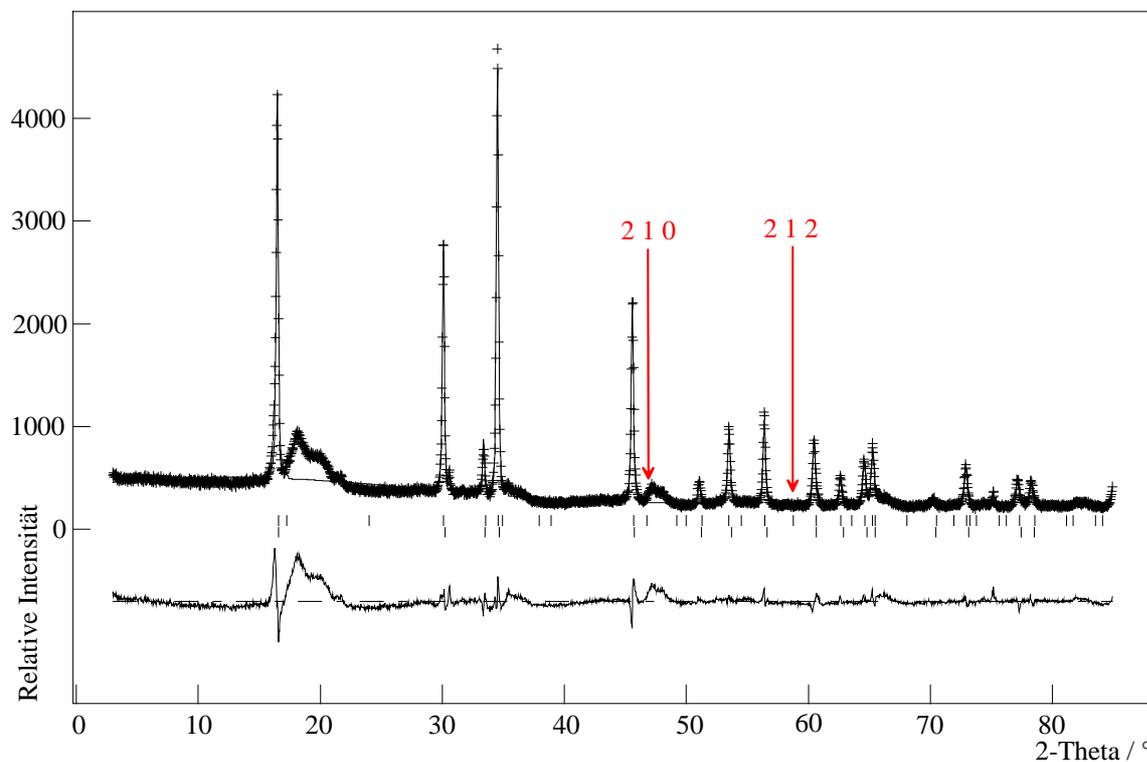


Abb. 2.3.2.a.: Rietfeldanpassung von Röntgenbeugungsdaten für Li_2UN_2 . Die Pfeile markieren die Positionen der in [PALISAAR, 1971] beschriebenen Überstruktureflexe 2 1 0 und 2 1 2. In den Bereichen um 19° , 36° und 59° 2-Theta sind diffuse Reflexe zu erkennen, die von bisher unbekanntem Verunreinigungen stammen.

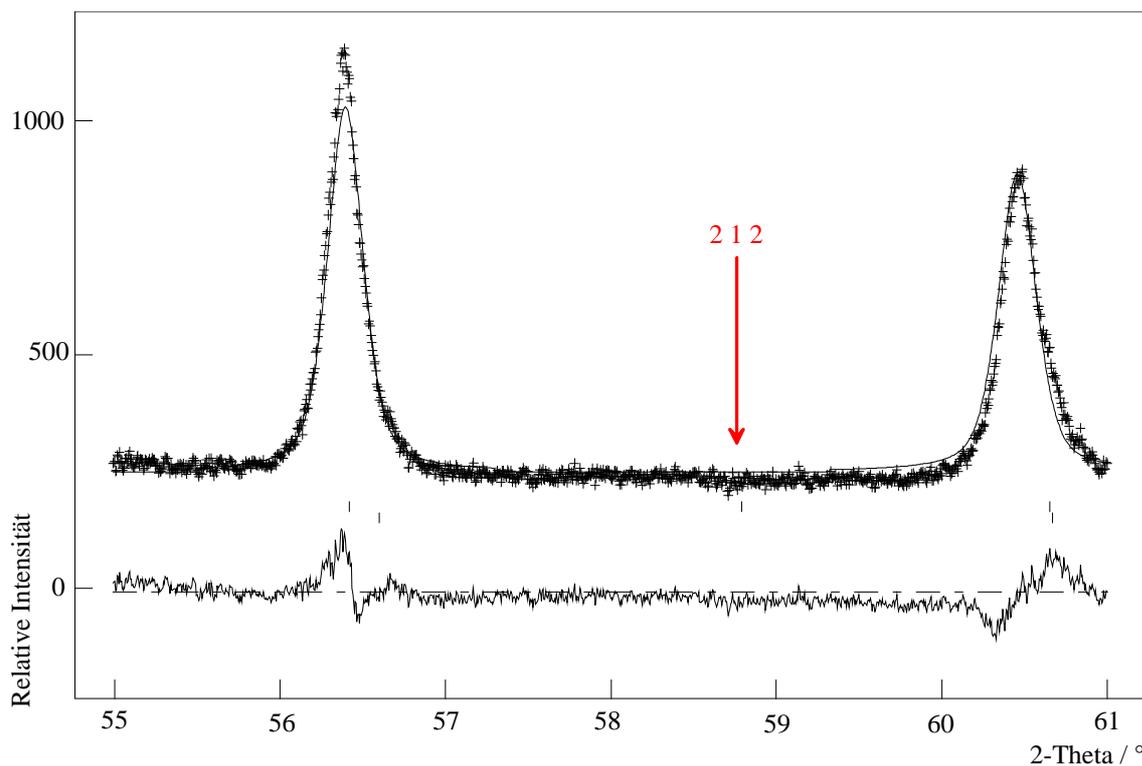


Abb. 2.3.2.b.: Ausschnitt der Rietfeldanpassung von Röntgenbeugungsdaten für Li_2UN_2 . Im Bereich zwischen 55° und 61° . Der Pfeil markiert die Position des in [PALISAAR, 1971] beschriebenen Überstruktureflexes 2 1 2.

2.3.3. Strukturbeschreibung

Sowohl die Struktur von Li_2ZrN_2 (anti- La_2O_3 -Typ [PAULING, 1929]) als auch die Struktur von Li_2ThN_2 (eigener Strukturtyp [PALISAAR, 1971]) leiten sich vom Aristotyp CdI_2 ab. Die Stickstoffatome bilden eine leicht verzerrte hexagonal dichte Packung, in der schichtweise die Hälfte der Oktaederlücken vollständig durch Uranatome besetzt sind. Die besetzten Oktaederlücken sind kantenverknüpft. Zwischen diesen Schichten sind alle Tetraederlücken mit Lithium besetzt (Abb. 2.3.3.a.).

Abbildung 2.3.3.b. verdeutlicht den geometrischen Zusammenhang zwischen beiden Strukturtypen. Die unterschiedlichen Elementarzellen ergeben sich durch eine zusätzliche Lage des Schweratoms in der dreifach größeren Zelle. Die U(2)-Position ist nicht in der Ebene, die durch die U(1)-Atome aufgespannt wird, sondern sie befindet sich geringfügig ($z = 0,02$ bei Li_2ThN_2) darüber; d.h. die Schichten, die durch die mit Uran besetzten Oktaederlücken gebildet werden, sind leicht gewellt.

Unter Verwendung der freien z -Parameter für Lithium und Stickstoff, wie sie für Li_2ZrN_2 gelten, ergeben sich in Li_2UN_2 U-N-Abstände von $2,33 \text{ \AA}$. Wie aufgrund gleicher Koordinationszahlen und der unterschiedlichen Oxidationszahlen zu erwarten, sind die Abstände etwas größer, als im LiUN_2 ($2,24 \text{ \AA} / 2,31 \text{ \AA}$) und kleiner als im UN ($2,44 \text{ \AA}$). Die Abstände Li-N sind mit $2,04 \text{ \AA}$ und $2,15 \text{ \AA}$ ähnlich wie im Lithiumnitrid ($2,13 \text{ \AA}$ und $1,94 \text{ \AA}$ [RABENAU, 1976]).

Tab. 2.3.3.a.: Ausgewählte Abstände und Winkel in Li_2UN_2 . Da die Lageparameter der Atome bei der Verfeinerung fixiert waren, wird bei den hier aufgelisteten Winkel und Abstände auf die Angabe der Standardabweichungen verzichtet.

Abstände [\AA]		Winkel [$^\circ$]	
U - N	6 x 2,328	N-U-N	6 x 94,59
U - Li	6 x 2,875		6 x 85,41
U - U	6 x 3,422		3 x 180
Li - N	1 x 2,035	N-Li-N	3 x 105,22
	3 x 2,154		3 x 113,45
Li - Li	3 x 2,300		
N - N	6 x 3,158		
	3 x 3,422		
	3 x 3,503		

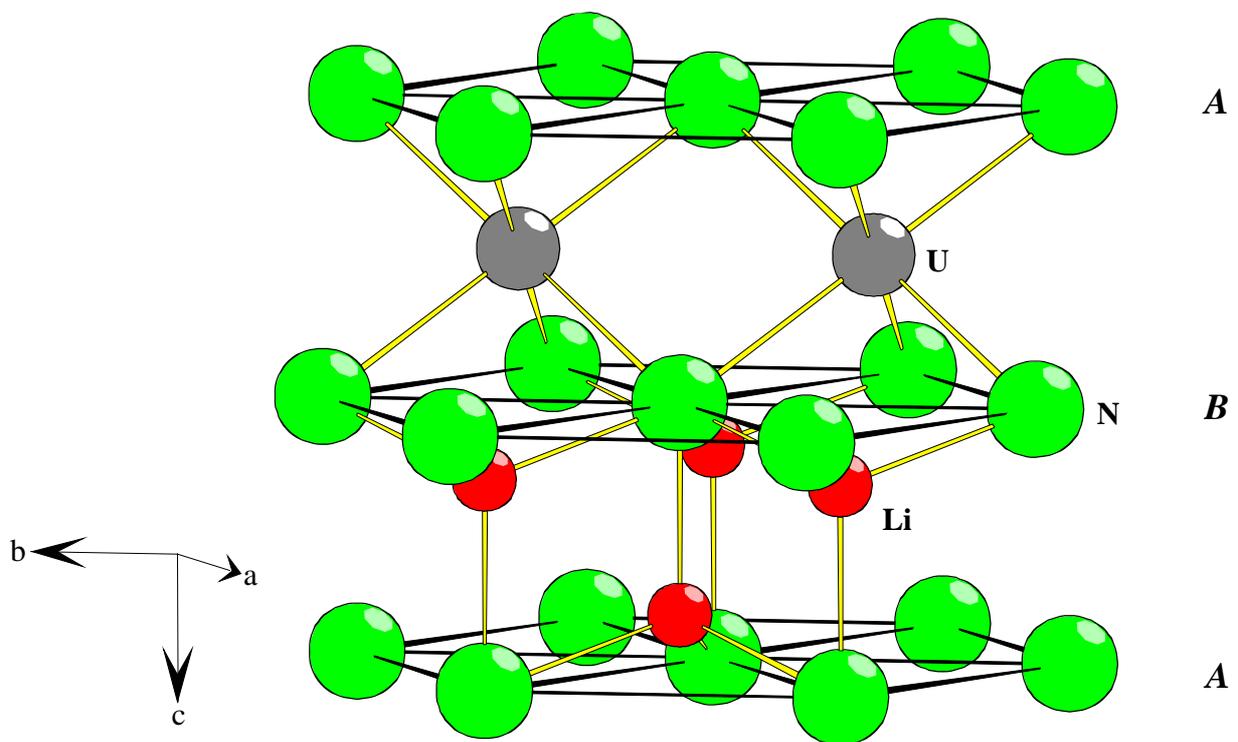


Abb. 2.3.3.a.: Darstellung der Struktur von Li_2UN_2 als aufgefüllte CdI_2 -Variante. Die Unterschiede zwischen der Li_2ZrN_2 - und der Li_2ThN_2 -Struktur sind so gering, daß sie in dieser Form der graphischen Abbildung nicht darstellbar sind.

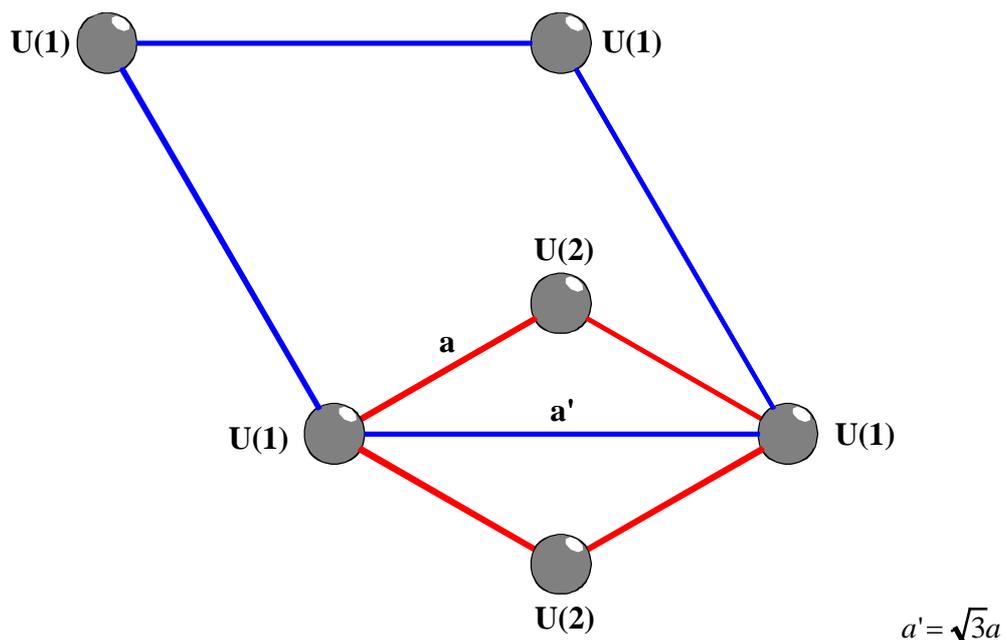


Abb. 2.3.3.b.: Schematische Darstellung des geometrischen Zusammenhangs zwischen der Li_2ThN_2 -Struktur (blaue Elementarzelle) und der Li_2ZrN_2 -Struktur (rote Elementarzelle). $\text{U}(2)$ liegt um den Faktor $z = 0,02$ über der Ebene, die durch die $\text{U}(1)$ -Atome aufgespannt wird.

2.3.4. Diskussion

Das in [PALISAAR, 1971] erwähnte Li_2UN_2 konnte hier wiederholt beobachtet und bestätigt werden. Allerdings wurden die beschriebenen Überstrukturreflexe bei keinem Li_2UN_2 -haltigen Präparat beobachtet. Die Auswertung der Meßdaten legt nahe, daß Li_2UN_2 analog zu Li_2ZrN_2 in einer um den Faktor 3 reduzierten Zelle in der Raumgruppe $P3m1$ kristallisiert. Die von [PALISAAR, 1971] beschriebenen Präparate waren ebenfalls nicht phasenrein. Leider wurden die zu den Fremdphasen gehörenden Reflexe nicht zitiert, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich ist. Ein Vergleich der vierwertigen Übergangselemente, die mit Lithium ternäre Nitride bilden, läßt den Schluß zu, daß ein wesentlicher, strukturbestimmender Parameter der Ionenradius des Schweratoms ist.

Tab. 2.3.4.a.: Übersicht über einige vierwertige Übergangsmetalle. Ionenradien [SHANNON, 1976], ternäre Nitride mit Lithium. Deren Raumgruppen und Literaturstellen sind angegeben.

Kation	$r_{\text{ion}}^{\text{KZ}=4}$	$r_{\text{ion}}^{\text{KZ}=6}$	Zusammensetzung (Aristotyp)	Raumgruppe	Literatur
Ti^{4+}	0,56	0,745	$\text{Li}_5\text{TiN}_3(\text{CaF}_2)$	Ia3	[JUZA, 1953]
Zr^{4+}	0,73	0,86	$\text{Li}_2\text{ZrN}_2(\text{CdI}_2)$	$P3m1$	[PALISAAR, 1971] [NIEWA, 1995]
Hf^{4+}	0,72	0,85	$\text{Li}_2\text{HfN}_2(\text{CdI}_2)$	$P3m1$	[NIEWA, 1995]
Ce^{4+}	-	1,01	$\text{Li}_2\text{CeN}_2(\text{CdI}_2)$	$P3m1$	[BARKER, 1974]
U^{4+}	-	1,03	$\text{Li}_2\text{UN}_2(\text{CdI}_2)$	$P3m1$	
Th^{4+}	-	1,08	$\text{Li}_2\text{ThN}_2(\text{CdI}_2)$	$P3$	[PALISAAR, 1971]

Aus Tabelle 2.3.4.a. ist zu entnehmen, daß nur das kleinste der aufgeführten vierwertigen Kationen (Ti^{4+}) ein ternäres Nitrid mit Lithium bildet, das in einer CaF_2 -Variante kristallisiert und tetraedrisch durch Stickstoff koordiniert ist. Alle anderen genannten Nitride kristallisieren in einer vom Aristotyp CdI_2 abgeleiteten Struktur, in der die Übergangsmetallatome oktaedrisch und die Lithiumatome tetraedrisch durch Stickstoff umgeben sind. Die Li_2ZrN_2 -Struktur erstreckt sich über einen weiten Bereich der Ionenradien der Schweratome (0,85 Å - 1,03 Å). Da U^{4+} nach [SHANNON, 1976] nur unwesentlich größer (ca. 3%) als Ce^{4+} aber ca. 7 % kleiner als Th^{4+} ist, würde man unter Berücksichtigung der Ionenradien eher das Auftreten der Li_2ZrN_2 -Struktur erwarten.

[NIEWA, 1995] weist darauf hin, daß bedingt durch die deutlichen Abweichungen in den freien Parametern für die Stickstoff- und Lithiumatome Li_2CeN_2 [BARKER, 1974] nicht als isotyp, sondern eher isopunktuell zu Li_2ZrN_2 zu bezeichnen sei. Dies könnte auch für Li_2UN_2 zutreffen. Zwar resultieren unter Verwendung der freien Parameter für Stickstoff ($z = 0,27$) und Lithium ($z = 0,63$) plausible Abstände und Winkel, doch sollten diese gegebenenfalls an Neutronenbeugungsdaten verifiziert werden.

2.4. Weitere Phasen im System Li-U-N

2.4.1. Ein ($\text{Li}_x\text{U}_{1-x}\text{N}$)N

Setzt man 2 mmol bis 10 mmol Li_3N mit 2mmol UH_3 bei 500 °C unter Stickstoff bei einer Reaktionsdauer von zwei Tagen nach dem bereits beschriebenen Verfahren um, so beobachtet man im Beugungsbild des Reaktionsproduktes 5 diffuse Reflexe, die sich wegen ihrer Breite signifikant von den anderen, gleichzeitig zu beobachtenden Reflexen abheben. Die weiteren Reflexe lassen sich keiner bekannten Phase zuordnen und können nicht mit den diffusen Reflexen gemeinsam indiziert werden.

Röntgenaufnahmen nach dem Guinierverfahren zeigen bei dem 5:1-Präparat das Vorhandensein einer Phase, die sich kubisch indizieren läßt. Die Auslöschungsbedingung $h+k, k+l, l+h=2n$ deutet auf ein flächenzentriertes Bravaisgitter hin.

Tab. 2.4.1.a.: Indizierung der beobachteten und berechneten Reflexlagen eines Guinierfilms ($\text{CuK}\alpha_1$) des Produktes der Umsetzung von $\text{Li}_3\text{N}/\text{UH}_3$ -Gemenges (5:1) bei 500 °C.

Nr.	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{ber.}}$	h k l	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
1	30,38			w	
2	31,62	31,66	1 1 1	s, d	100
3	34,39			w	
4	35,52			w	
5	36,10			w	
6	36,69	36,72	2 0 0	s, d	85
7	39,42			vw	
8	47,60			vw	
9	50,68			vw	
10	51,12			vw	
11	52,92	52,91	2 2 0	m, d	65
12	63,01	62,98	3 1 1	m, d	60
13	66,14	66,13	2 2 2	w, d	26
14	78,12	78,10	4 0 0	w, d	15

Der berechnete Gitterparameter $a = 4,890(1) \text{ \AA}$ ist geringfügig größer als derjenige des Uranmononitrids ($4,880 \text{ \AA}$ [RUNDLE, 1948]) und unabhängig von der eingesetzten Menge an Lithiumnitrid. Da sich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen kein Uranmononitrid bildet, ist anzunehmen, daß es sich um eine Phase im System Li-U-N handelt. In Tabelle 2.4.1.a. sind die kubisch flächenzentriert indizierten beobachteten und berechneten Reflexe mit geschätzten Intensitäten aufgeführt. Bei den mittels *Lazy-Pulverix* berechneten Intensitäten wird von einer statistisch fehlgeordneten Besetzung der 4a Lage in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 225) mit jeweils 50 %-iger Besetzung durch Uran bzw. Lithium ausgegangen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Phase III im System Li-U-N legen nahe, daß sich bei der Umsetzung von Li_3N mit UH_3 bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ ein $(\text{Li}_x\text{U}_{1-x})\text{N}$ mit statistisch fehlgeordneter NaCl-Struktur bildet. Man kann annehmen, daß die Zusammensetzung nahe an $\text{Li}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{N}$ liegt. Vergleichbare Phasen kennt man von einigen ternären Oxiden u.a. auch von LiFeO_2 [ANDERSON, 1964]. Ähnlich wie für LiFeO_2 ist auch für $\text{LiUN}_2 (= (\text{Li}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{N})$ anzunehmen, daß sich bei niedrigen Temperaturen erst eine ungeordnete Tieftemperatur-Modifikation bildet, die bei Temperaturen $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ in eine geordnete Struktur übergeht.

Im Kapitel III.4. wird näher auf ternäre Nitride eingegangen, die eine ungeordnete NaCl-Struktur realisieren.

2.4.2. Ein $\text{Li}_{7-x}\text{UN}_4$?

Umsetzungen von Li_3N mit UH_3 bei einem Eduktverhältnis größer 4:1 und Temperaturen größer $800\text{ }^\circ\text{C}$ führten zu Präparaten, in denen neben Li_2UN_2 eine weitere Phase beobachtet wird.

Tab. 2.4.2.a.: Indizierung beobachteter und berechneter Reflexlagen eines Guinierfilms ($\text{CuK}\alpha_1$) des Produktes der Umsetzung von $\text{Li}_3\text{N-UH}_3$ -Gemenges (5:1) bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Nr.	$I_{\text{ges.}}$	$2\theta_{\text{obs.}}$	Li_2UN_2 (P3m1)		Phase IV	
			$2\theta_{\text{ber.}}$	h k l	$2\theta_{\text{ber.}}$	h k l
1	s	16,64	16,66	0 0 1		
2	m	18,21			18,23	0 0 2
3	w	20,59			20,58	1 0 2
4	s	30,25	30,26	1 0 0	30,25	3 1 0
5	s	33,63	33,66	0 0 2	33,64	2 0 3
6	vs	34,74	34,74	1 0 1		
7	vw	35,55			35,55	3 1 2
8	vw	36,97			36,95	0 0 4
9	m	45,90	45,90	1 0 2		
10	vw	48,46			48,47	3 1 4
11	vw	51,49	51,50	0 0 3	51,53	3 2 4
12	m	53,78	53,76	1 1 0		
13	m	56,68	56,70	1 1 1	56,63	3 1 5
14	w	60,87	60,90	1 0 3	60,87	5 3 2
15	vw	64,92			64,91	5 3 3
16	w	65,65	65,62	2 0 1	65,67	3 1 6
17	vw	73,37	73,32	2 0 2		

In Tabelle 2.4.2.a. ist die Auswertung des Guinierfilmes eines Präparates aufgeführt, das durch Umsetzung von 10 mmol Li_3N mit 2 mmol UH_3 gewonnen wurde. Die zwölf beobachteten Reflexe, die sich nicht ausschließlich Li_2UN_2 zuordnen lassen, werden mit dem Programm *TREOR 90* tetragonal indiziert. Die Gitterparameter betragen $a = 9,456(3)\text{ \AA}$ und $c = 9,850(3)\text{ \AA}$. Daraus resultiert ein $V_{\text{EZ}} = 880,7\text{ \AA}^3$.

Da die Indizierung als nicht zufriedenstellend anzusehen ist, wird anhand geometrischer Überlegungen und unter Verwendung des Programms *XP* versucht, die Zelle zu transformieren. Das Programm findet keine Elementarzelle, deren Reflexlagen „besser“ passen. Weiterhin ist zu bedenken, daß die Phase IV die Minoritätsphase ist und nur die intensitätsstärksten Reflexe beobachtet werden.

Es fällt auf, daß das Zellvolumen mit ca. 880 \AA^3 viermal größer als das Elementarzellvolumen von LiUN_2 (211 \AA^3) bzw. von Li_6WN_4 (212 \AA^3) [GUDAT, 1990] ist. Wenn man weiterhin berücksichtigt, daß diese Phase bei Präparaten beobachtet wird, bei deren Darstellung ein hohes $\text{Li}_3\text{N}/\text{UH}_3$ -Eduktverhältnis eingesetzt wurde, so liegt die Vermutung nahe, daß die Reflexe auf ein lithumreiches ternäres Urannitrid zurückzuführen sind. Dieses könnte ähnlich wie Li_6WN_4 in einer Struktur kristallisieren, die sich vom Aristotyp CaF_2 ableiten läßt.

Dagegen spricht, daß Uran in allen binären Nitriden und den bisher bekannten Nitriden mit Lithium Koordinationszahlen größer oder gleich 6 realisiert. Weiterhin weist das Beugungsmuster keine auffällige Ähnlichkeit mit den Beugungsmustern ternärer Nitride auf, die in einer CaF_2 -Variante kristallisieren.

2.4.3. Ausblick

Die neben LiUN_2 und Li_2UN_2 im System Li-U-N beobachtbaren Phasen III und IV wurden anhand von Aufnahmen nach dem Guinierverfahren identifiziert. Eine Analyse der Zusammensetzung und Struktur steht noch aus.

Da es präparativ schwierig ist, die verschiedenen Phasen voneinander isoliert darzustellen und es bisher keine Einkristalle erhalten wurden, wird man möglicherweise auf die Analyse nicht phasenreiner Präparate zurückgreifen müssen.

Ähnlich wie Li_2UN_2 dürfte bei der Röntgenbeugung wegen des großen Streuvermögens von Uran im Vergleich zu Stickstoff und Lithium eine Strukturlösung nur auf Grundlage von Neutronenbeugungsexperimenten am Pulver erfolgreich sein.

3. Untersuchungen an den Systemen A-U-N (A = Na, K, Rb)

Nach [HOLLECK, 1981] wurde keine Verbindungsbildung bei der Einwirkung von Natrium auf Uranmononitrid beobachtet.

Es ist überraschend, daß Urannitride gegenüber den Alkalimetallen auch bei hohen Temperaturen inert sind. Zu erwarten wäre die Bildung eines Natriumurannitrids, das z.B. analog zu NaTaN₂ in der α -NaFeO₂-Struktur [VON PINKOWSKI, 1988] kristallisiert. Die Synthese von LiUN₂, einem stabilen ternären Urannitrid mit Uran in der Oxidationsstufe +5, und der Vergleich der effektiven Ionenradien für die Koordinationszahl 6 von U⁺⁵ (0,90 Å) und Ta⁺⁵ (0,88 Å) [SHANNON, 1976] legen diese Vermutung nahe.

Anstelle des relativ reaktionsträgen UN wurden das reaktivere Uranhydrid (ca. 0,002 bis 0,004 mol) und das jeweilige Alkalimetallamid (im großen Überschuß zwischen UH₃:ANH₂ = 1:5 und 1:10) oder alternativ Uranhydrid-Amid-Azid-Gemenge in Verhältnis 1:5:5 im Handschuhkasten vermengt und feingemörsert. Die Reaktionsgemenge wurden in Autoklaven für Salzschnmelzen überführt und 5 Tage bei Temperaturen zwischen 550 °C und 800 °C getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Autoklaven im Handschuhkasten geöffnet und die Produkte in Zweischenkelapparaturen überführt, um das durch die Zersetzung des Amids entstandene Alkalimetall durch Waschen mit flüssigem Ammoniak zu entfernen.

Als Produkte wurden unabhängig davon, welches Alkalimetallamid eingesetzt wird, zumeist dunkelgraue bis schwarze Pulver erhalten. Diese wurden röntgenographisch als UN_{2-x} identifiziert, das teilweise mit Alkalimetallhydrid vermengt vorliegt. Hinweise auf die Bildung ternärer Verbindungen fanden sich nicht.

Bei einer Umsetzung von UH₃ und KNH₂ bei 800 °C wurden gelbe transparente Kristalle erhalten, die sich allerdings mittels EDX-Analysen als das Reaktionsprodukt einer Verunreinigung mit Kaliumamid herausstellten. Von diesen Kristallen wurde eine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse werden im Anhang beschrieben.

4. Untersuchungen am System Ca-U-N

4.1. Synthese

Gemenge von Calciumamid und Uranhydrid (in den Eduktverhältnissen 0:1 bis 6:1 für $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2:\text{UH}_3$)³ wurden im Handschuhkasten gut vermengt und feingemörsert in einen Korundtiegel gegeben und dieser in ein Metallreaktionsrohr überführt. Dieses wurde am Tensieudiometer evakuiert und anschließend mit Stickstoff (1 bar) befüllt. Das Reaktionsgemenge wurde innerhalb kürzester Zeit auf 1000 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 2 Tage getempert, bevor durch Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Als Produkte wurden schwarze, feinteilige, luft- und hydrolyseempfindliche Pulver erhalten, deren Aussehen an Kohlestaub erinnert. Größere Kristalle finden sich nicht. Auch durch längeres Tempern bei einer mittleren Temperatur (z.B. 600 °C) oder durch längere Reaktionszeiten (bis zu vier Wochen maximal) wurde die Kristallinität nicht verbessert.

4.2. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung

Röntgenaufnahmen nach dem Guinierverfahren zeigen bei den 3:1-Präparaten das ausschließliche Vorhandensein einer Phase, die sich kubisch indizieren läßt. Die Auslöschungsbedingung $h+k, k+l, l+h=2n$ deutet auf ein flächenzentriertes Bravaisgitter hin. Diese Phase ließ sich auch bei den anderen Präparaten mit anderen Eduktverhältnissen beobachten. Allerdings läßt sich bei Präparaten mit den Eduktverhältnissen kleiner 3:1 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ und bei Eduktverhältnissen größer 3:1 CaNH röntgenographisch nachweisen.

Der berechnete Gitterparameter der Ca-U-N-Phase ist mit 4,939 Å signifikant größer als derjenige von Uranmononitrid (4,880 Å [RUNDLE, 1948]). Die Varianz des Zellparameters a bei Ca-U-N-Präparaten in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis liegt in der Größenordnung der typischen Fehlerbreite für eine Bestimmung von Gitterkonstanten aus ausgemessenen Guinierfilmen von ca. $\pm 0,005$ Å. Das deutet darauf hin, daß diese cF-Phase nur eine geringe Phasenbreite aufweist. Da sich nur durch die Umsetzung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit UH_3 im Verhältnis 3:1 ein röntgenographisch phasenreines Präparat erhalten läßt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Substitutionsphase des UN (NaCl-Typ, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$) mit der Zusammensetzung $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}$ (= $\text{Ca}_3\text{U}_1\text{N}_4$) handelt, bei der drei der vier Uranatome ($4a, 0\ 0\ 0$) statistisch durch Calciumatome ersetzt werden.

³ Um festzustellen, welches Urannitrid sich unter den beschriebenen Bedingungen bildet, wurde bei einem Versuch auf die Zugabe von Calciumamid verzichtet.

4.3. CN(O)H-Analyse

Da Uran Verbindungen in den Oxidationsstufen +3, +4, +5 und +6 bildet [HOLLEMAN, 1985] und z.B. mit $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{N}_{1-x/3}$ [CLARKE, 1997] ternäre Nitride bekannt sind, die in einer NaCl-Struktur kristallisieren, in der statistisch ungeordnet Stickstoffstellen vorkommen, wurde eine CN(O)H-Analyse durchgeführt.

Diese ergibt, daß sich im Rahmen der Bestimmungsgrenzen weder Kohlenstoff, Sauerstoff noch Wasserstoff in der Probe befinden. Der Stickstoffgehalt wird zu 10,4 Gew.-% bestimmt. Dieser Stickstoffgehalt stimmt gut mit der Zusammensetzung $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,75}$ (= $\text{Ca}_3\text{U}_1\text{N}_3$ mit Uran in der Oxidationsstufe +3) überein und deutet daraufhin, daß Stickstoffstellen in der Struktur der Ca-U-N-Phase vorkommen sollten.

4.4. Untersuchungen mittels Neutronenbeugung

Um die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen und der CN(O)H-Analyse zu verifizieren und um mögliche Überstrukturen zu detektieren, die sich aus einer geordneten Fehlbesetzung der Stickstoffpositionen in der NaCl-Struktur ergeben könnten, wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt.

Dazu wurden mehrere Produktchargen der Ca-U-N-Phase vereinigt und homogenisiert. Vor der Vermengung wurde jede einzelne Charge anhand von Guinieraufnahmen auf ihre Reinheit überprüft. Die Proben wurden in eine 4 mm Vanadiumküvette überführt, und am *tof*-Diffraktometer wurden *ROTAX* Neutronenbeugungsdaten aufgenommen. Details der Auswertungen sowie kristallographische Daten finden sich in Tabelle 4.4.a.. Die Lageparameter sowie die isotropen Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 4.4.b..

Tab. 4.4.a.: Kristallographische Daten und Details der Rietfeldverfeinerung für $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,96}$.

Raumgruppe	Fm3m (Nr. 225)		
Gitterparameter [Å]	4,9398(1)		
V_{EZ}	120,541(9)		
Z	4		
D_x [g/cm ³]	5,680		
Detektorwinkel [°]	28,9	72,8	122,4
d_{min} [Å]	1,0	0,2	0,4
Zahl der gemeinsam verfeinerten Variablen	43		
- Profilparameter	6	6	3
- Untergrundparameter	7	7	7
R_p [%]	2,52	4,33	2,04
wR_p [%]	3,51	4,51	2,40
$R_{\text{Bragg}} (F^2)$ [%]	4,72	14,46	12,12

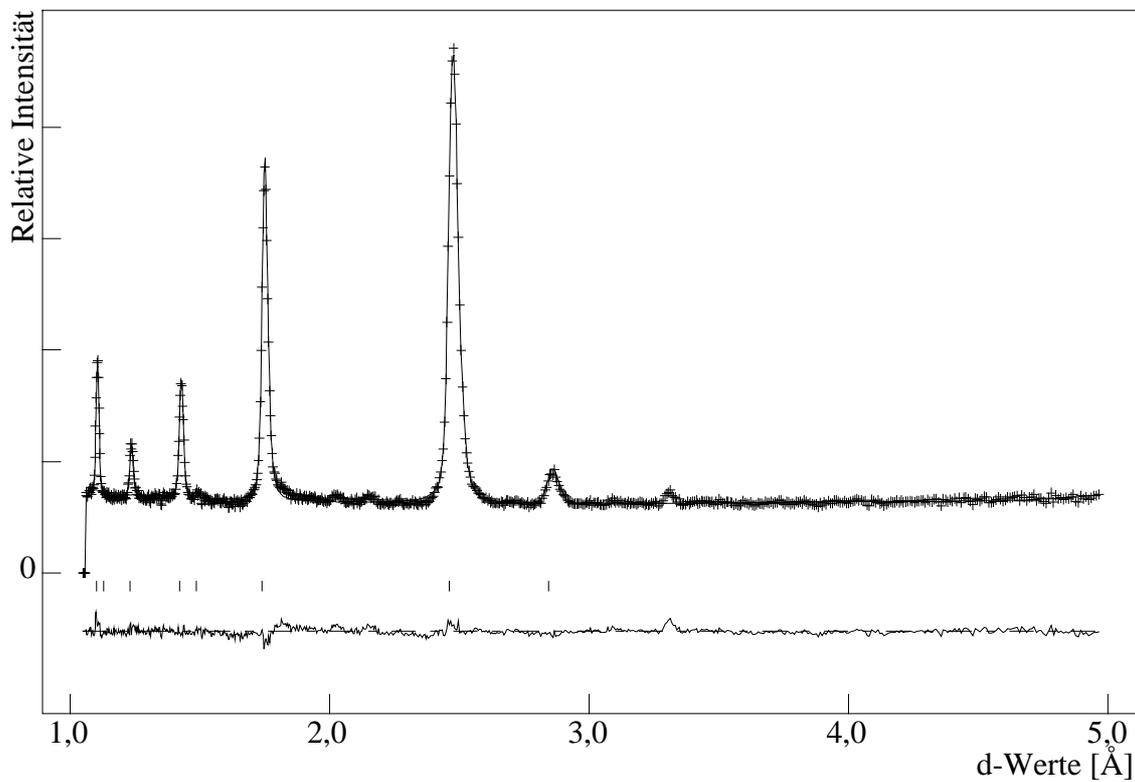


Abb. 4.4.a.: Rietfeld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von $(Ca_{0.75}U_{0.25})N_{0.96}$ (TOF, RT, Bank 1: $28,9^\circ$ 2-Theta)

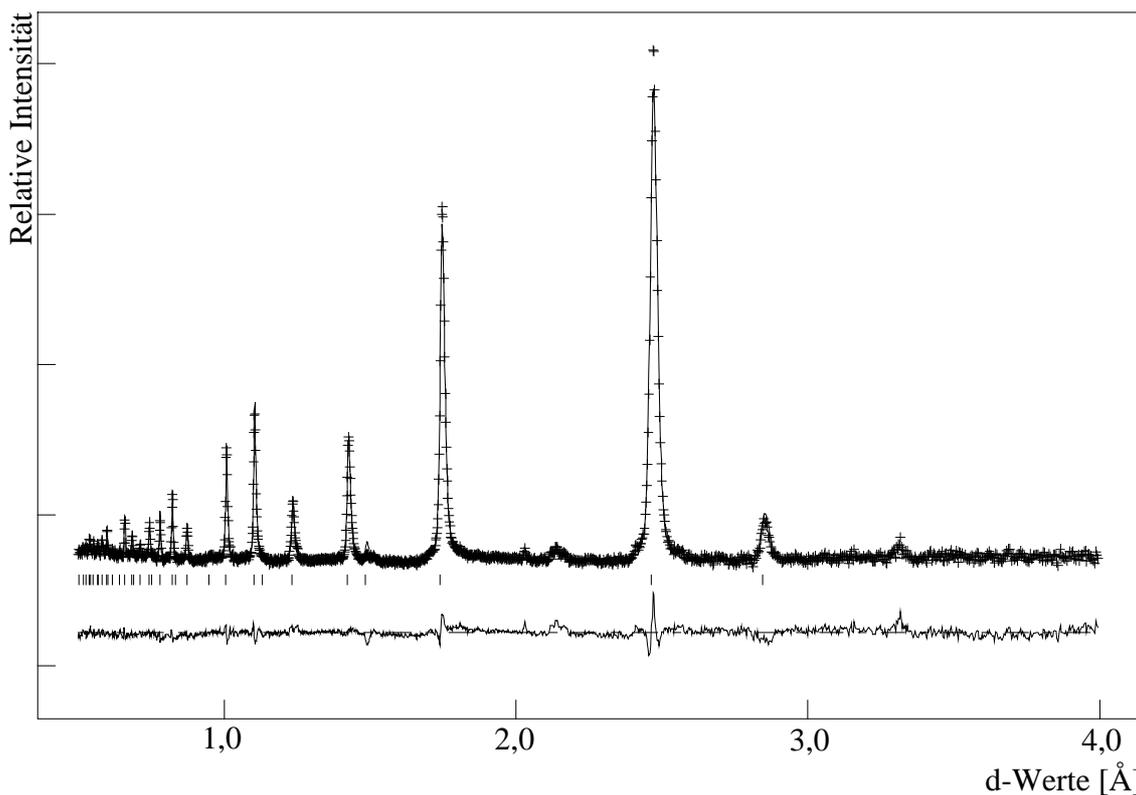


Abb. 4.4.b.: Rietfeld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von $(Ca_{0.75}U_{0.25})N_{0.96}$ (TOF, RT, Bank 2: $72,8^\circ$ 2-Theta)

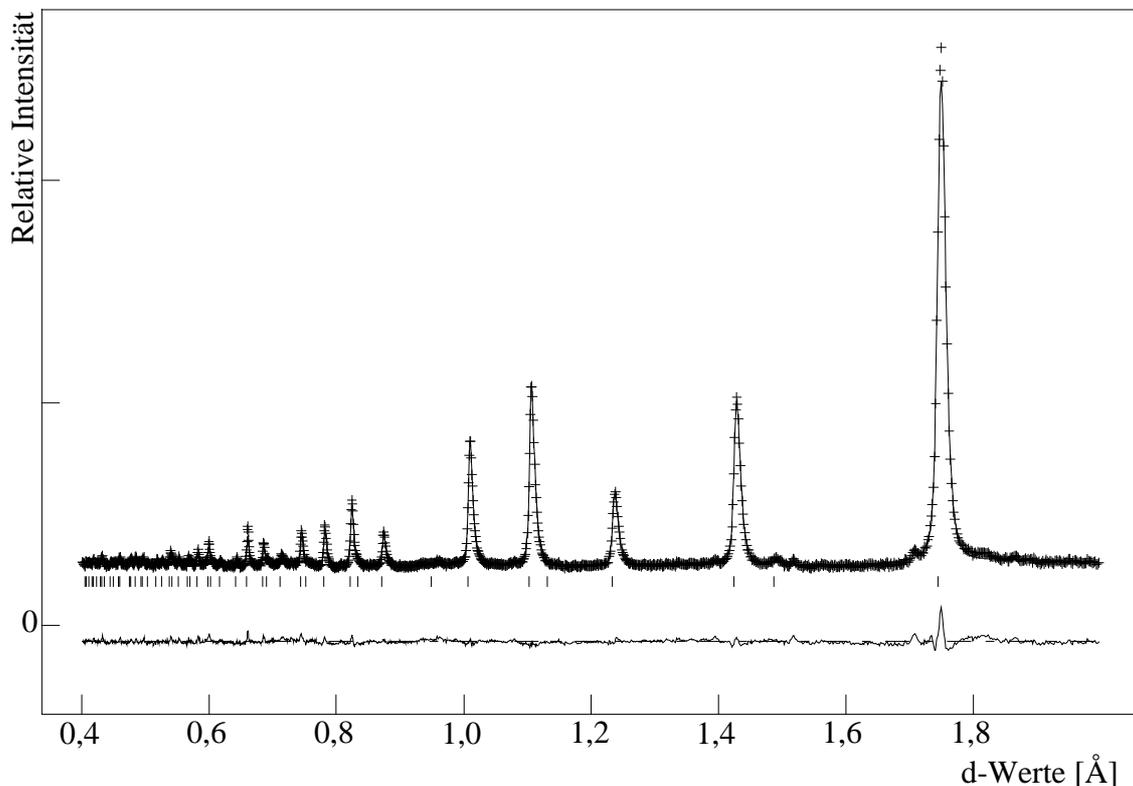


Abb. 4.4.c.: Rietfeld-Anpassung von Neutronenbeugungsdaten von $(Ca_{0,75}U_{0,25})N_{0,96}$ (TOF, RT, Bank 3: $122,4^\circ$ 2-Theta)

Tab. 4.4.b.: Atomlagen ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225), Besetzungsfaktoren und Parameter isotroper thermischer Auslenkung für $(Ca_{0,75}U_{0,25})N_{0,96}$.

Atomlage (Wyck.)	x, y, z	SOF	U_{iso} [10^3 \AA^2]
U (4a)	0, 0, 0	0,25	2,6(3)
Ca (4a)	0, 0, 0	0,75	9,6(2)
N (4b)	1/2, 1/2, 1/2	0,964(5)	34,0(5)

Die Verfeinerung erfolgte unter der Annahme einer statistischen Besetzung der Lage 4a durch Uran ($SOF(U) = 0,25$) und Calcium ($SOF(Ca) = 0,75$). Wird der Besetzungsfaktor von Stickstoff frei verfeinert, konvergiert die Rietfeldverfeinerung bei $SOF(N) = 0,964(5)$. Damit ergibt sich aus den Neutronenbeugungsexperimenten die Zusammensetzung $(Ca_{0,75}U_{0,25})N_{0,96}$ für die kubisch flächenzentrierte Phase im System Ca-U-N und steht damit im Widerspruch zu den Ergebnissen der oben beschriebenen CN(O)H-Analyse.

Weiterhin lassen sich in den Neutronenbeugungsdiagrammen (siehe Abb. 4.4.a.-c.) keine Überstruktureflecke detektieren. Die Fremdflexe bei ca. $2,0 \text{ \AA}$, $2,2 \text{ \AA}$ und $3,3 \text{ \AA}$ sind wahrscheinlich auf eine unbekannte Verunreinigung zurückzuführen [KOCKELMANN, 2001]. Sie ließen sich nicht mit den Reflexen der Hauptphase gemeinsam indizieren.

4.5. Diskussion

Wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen zur Darstellung von Lithiumurannitriden wird im System Ca-U-N die Bildung einer Substitutionsphase des Uranmononitrids beobachtet. Ternäre Nitride, die in einer ungeordneten NaCl-Struktur mit statistisch fehlgeordneten Kationen kristallisieren, werden häufig dann beobachtet, wenn das binäre Übergangsmetallnitrid bereits die Kochsalzstruktur realisiert. Dies gilt z.B. für Tantal, von dem die Phasen $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$, $\text{Mg}_{2,67-x}\text{Ta}_{1,33+x}\text{N}_4$, sowie die kubischen Phasen in den Systemen Ca-Ta-N [*alle* BROKAMP, 1991] und Na-Ta-N [CLARKE, 1997] in der Literatur beschrieben werden. Es fällt auf, daß es in der Chemie ternärer Nitride möglich ist, daß Ionen mit unterschiedlichen Ionenradien und Ladungen dieselbe kristallographische Lage besetzen können. Die resultierenden Phasen zeigen häufig eine erhebliche Phasenbreite. Dies gilt auch für die von [CLARKE, 1997] beschriebene Ca-La-N-Phase, die sich mit der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{N}_{1-x/3}$ ($0 < x < 0,7$) wiedergeben läßt. Im Gegensatz dazu ist bei der Ca-U-N-Phase auf Beugungsdiagrammen (Guinieraufnahmen) von verschiedenen Präparaten keine Phasenbreite zu erkennen.

Aus der Rietfeldverfeinerung der Neutronenbeugungsdaten ergibt sich die Zusammensetzung $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,96}$, die im Widerspruch zu den Ergebnissen der CN(O)H-Analysen ($(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,75}$) steht. Wahrscheinlich handelt es hierbei sich um einen systematischen Fehler in der quantitativen Bestimmung des N-Gehalts. Dieser ist dadurch zu erklären, daß der verwendete *elemental analyzer* für die Bestimmung von CNH-Gehalten typischer organischer Substanzen optimiert ist. So beträgt die permanente Heiztemperatur des Verbrennungsofens 1050 °C. Die Proben werden in kleinen Zinntiegeln in den Ofen eingebracht. Es ist anzunehmen, daß während der Oxidation der Probe bedingt durch die große Bildungswärme von Zinndioxid die Temperatur kurzzeitig deutlich höher ist. Trotzdem ist zu vermuten, daß unter diesen Bedingungen die Oxidation des Calciumurannitrids nicht vollständig abläuft und sich stabile U-N-O-Verbindungen bilden⁴. Diese Annahme stützt sich auf Untersuchungen des Systems $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3\text{-UO}_2$ [HOLLECK, 1972]. Bei hohen Temperaturen sind beide Verbindungen vollkommen mischbar, und ab 1070 °C entsteht eine im CaF_2 -Typ kristallisierende Phase der Zusammensetzung $\text{U}_4\text{N}_4\text{O}_3$ [BLUM, 1969]. Es erscheint plausibel, daß sich diese Verbindung zumindest partiell während der Oxidation im *elemental analyzer* bildet. Der in diesem Festkörper verbliebene Stickstoff ist nicht zu detektieren, und man mißt einen geringeren N-Gehalt als die Zusammensetzung $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,96}$ erwarten läßt.

⁴ Über die Existenz quaternärer Ca-U-N-O-Phasen ist bisher nichts bekannt.

IV Versuche zur Darstellung ternärer Nitride von Ru, Rh, Pd, und Au

1. Literaturüberblick

Von den Platinmetallen und Gold sind binäre Nitride nicht und ternäre Nitride der Alkali- und Erdalkalimetalle nur mit Osmium und Gold bekannt.

[PATTERSON, 1966] beschreibt die Synthese und Analyse eines $\text{Ba}_9\text{Os}_3\text{N}_{10}$. Röntgenographische Untersuchungen ergaben eine orthorhombische Elementarzelle mit $a = 10,88 \text{ \AA}$, $b = 8,08 \text{ \AA}$ und $c = 29,80 \text{ \AA}$. Eine Verfeinerung der Struktur konnte nicht vorgenommen werden. Die Zusammensetzung wurde durch naßchemische Analyse bestimmt. Von Palladium sind die im anti-Perowskittyp kristallisierenden Verbindungen Mn_3PdN [MADAR, 1967], $\text{Cu}_3\text{Pd}_{0,989}\text{N}$ und $\text{Cu}_3\text{Pd}_{0,02}\text{N}$ [JACOBS, 1991] bekannt. Cu bzw. Mn und N bilden gemeinsam eine anti- ReO_3 -Struktur, in die Palladium in den von Kupfer bzw. Mangan gebildeten kuboktaedrischen Hohlräumen eingelagert wird.

In [HOLLECK, 1967] wird über „d-Metall-Komplex-Nitride“ der Zusammensetzung $\text{Zr}_4\text{M}_2\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt}$) berichtet. Diese sollen eine „teilweise aufgefüllte Ti_2Ni -Struktur“ realisieren. Außer der Angabe kubischer Gitterparameter erfolgt keine weitere Strukturbeschreibung.

Von Gold sind zwei ternäre Stickstoffverbindungen bekannt: Das ebenfalls im anti-Perowskittyp kristallisierende Ca_3AuN [JÄGER, 1993] und das in einer einzigartigen Struktur kristallisierende Ca_2AuN [HENRY, 1998].

Erst kürzlich wurde in [CHAUSHLI, 2001] die Synthese und Struktur eines $\text{Na}_5\text{OsH}_x\text{N}_3$ ($x = 0, 1, 2$) beschrieben. Die Struktur konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht vollends geklärt werden. Die Verbindung enthält wahrscheinlich Wasserstoffatome, deren Anzahl und Lage innerhalb der Struktur nicht eindeutig zu bestimmen waren. Es ließ sich zeigen, daß die Struktur trigonalplanare $[\text{OsN}_3]$ -Einheiten enthält und mit derjenigen des Na_4ReN_3 [CHAUSHLI, 2000B] verwandt ist.

2. Untersuchungen an den Systemen Li-M-N und Na-M-N (M = Ru, Rh, Pd)

2.1. Die Systeme Li-M-N (M = Ru, Rh, Pd)

2.1.1. Einleitung

In der vorangegangenen Diplomarbeit [HECKERS, 1997] wurden Experimente und Ergebnisse zu den Systemen Li-Pd-N und Ba-Pd-N beschrieben. Die Versuche zur Darstellung ternärer Nitride des Palladiums führten zu schwer reproduzierbaren, unspezifischen Produktmengen, in denen sich stets intermetallische Phasen der Systeme Li-Pd bzw. Ba-Pd nachweisen ließen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen zur Bildung ternärer Nitride des Palladiums mit Lithium fortgesetzt und auf die Systeme Lithium-Ruthenium-Stickstoff und Lithium-Rhodium-Stickstoff ausgedehnt.

2.1.2. Experimentelle Ergebnisse

Gemenge von 0,002 Mol Metallpulver von Ruthenium, Rhodium oder Palladium wurden mit 0,002 bis 0,01 Mol Li_3N im Handschuhkasten unter Argon vermengt, gemörsert, in einen Korundtiegel gegeben und dieser in ein Metallreaktionsrohr überführt. Dieses wurde an einem Tensieudiometer evakuiert und mit Stickstoff befüllt.

Das Reaktionsrohr wurde binnen eines Tages auf die maximale Temperatur (200 °C - 600 °C) beheizt, dort 24 Stunden belassen und durch Abschalten des Ofens in kürzester Zeit abgekühlt. Bei längeren Reaktionszeiten bzw. höheren Temperaturen wurden die Korundtiegel merklich durch das Li_3N angegriffen und zum Teil zerstört. Die Reaktionsprodukte wurden lichtmikroskopisch und mittels Guinierfilm röntgenographisch charakterisiert.

Umsetzungen von Li_3N mit Pd führen zu schwer charakterisierbaren Produkten, in denen sich immer eine oder mehrere Verbindungen des binären Systems Li-Pd [LOEBICH, 1977] beobachten lassen. Die Bildung eines ternären Nitrids ließ sich nicht nachweisen. Analoge Umsetzungen von Li_3N mit Ru bzw. Rh zeigten keine Reaktion an.

Als alternative Edukte kann man Amide der Platinmetalle einsetzen. Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{NH}_2)_2$ oder $\text{Rh}(\text{NH}_2)_3$ mit Li_3N zeigen, daß sich bei Temperaturen größer 100 °C die Amide in die Metalle, Stickstoff und Ammoniak zersetzen [TENTEN, 1991]. Die Metalle

reagieren wie oben beschrieben mit Li_3N . Daneben läßt sich röntgenographisch Li_2NH nachweisen. Letzteres ist wahrscheinlich durch Reaktion von Lithiumnitrid mit dem durch die Amidersetzung freigewordenen Ammoniak entstanden.

Bei einigen Umsetzungen von Li_3N -haltigen Reaktionsgemengen in Korundtiegel wurden gelbe Kristallite beobachtet. EDX-Analysen zeigten durch die Anwesenheit von Aluminium, daß es sich um nicht näher bestimmte Reaktionsprodukte des Lithiumnitrids mit dem Korundrohr handelt.

2.2. Die Systeme Na-M-N (M = Ru, Rh, Pd)

2.2.1. Einleitung

Um Aussagen über die Bildung und die Reaktionsparameter (vor allem die Bildungstemperatur) neuer Nitride mit Natrium machen zu können, wurden von *R. Niewa* (MPI Dresden) DTA/TG-Messungen an NaNH_2 und M/ NaNH_2 -Gemengen (M = Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) vorgenommen und in [CHAUSHLI, 2001] beschrieben.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse dieser DTA/TG-Messungen nur eine begrenzte Aussagekraft für die Bildung neuer Verbindungen haben. Insbesondere lassen sich quantitative Aussagen über Enthalpien und Angaben über denkbare Zusammensetzungen möglicher Reaktionsprodukte anhand der Massendifferenzkurve nur ungenau treffen. Dies liegt zum einen daran, daß wegen der großen Aufheizrate die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts nicht anzunehmen ist. Zum anderen fanden die Reaktionen in einem offenen System unter Argonatmosphäre statt. Diese Reaktionsbedingungen sind nicht mit denen in Autoklaven (geschlossenes System, N_2/H_2 -Atmosphäre) vergleichbar. Darüberhinaus wurde bei mehreren Messungen beobachtet, wie aus den Korundtiegel verdampftes Na wieder an kälteren Teilen der Tiegel kondensierte. Dieses verfälscht die quantitative Auswertung der Ergebnisse erheblich. Trotzdem lassen signifikante Effekte in den erhaltenen Wärmefluß- und in den Massendifferenzkurven auf mögliche Verbindungsbildungen schließen.

Die Abbildungen 2.2.1.a. - c. zeigen die DTA-TG-Messungen an M/ NaNH_2 -Gemengen (M = Ru, Rh, Pd), die in [CHAUSHLI, 2001] beschrieben worden sind.

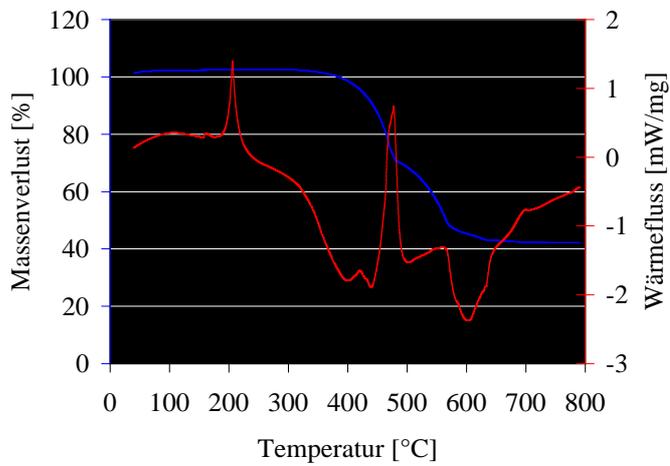


Abb. 2.2.1.a.: DTA-TG-Messung an einem Ru/NaNH₂-Gemenge.

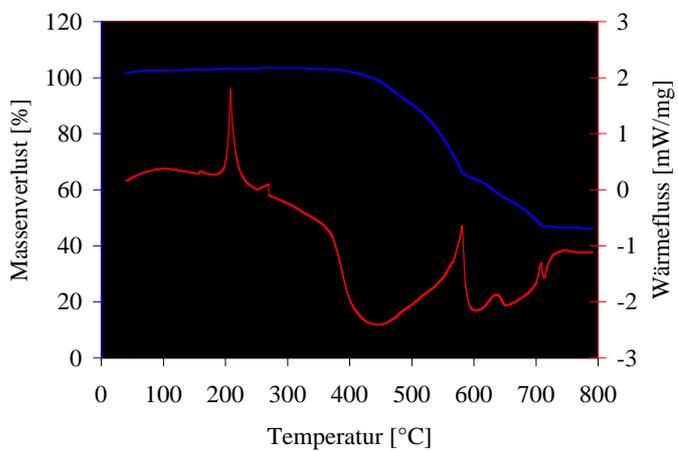


Abb. 2.2.1.b.: DTA-TG-Messung an einem Rh/NaNH₂-Gemenge.

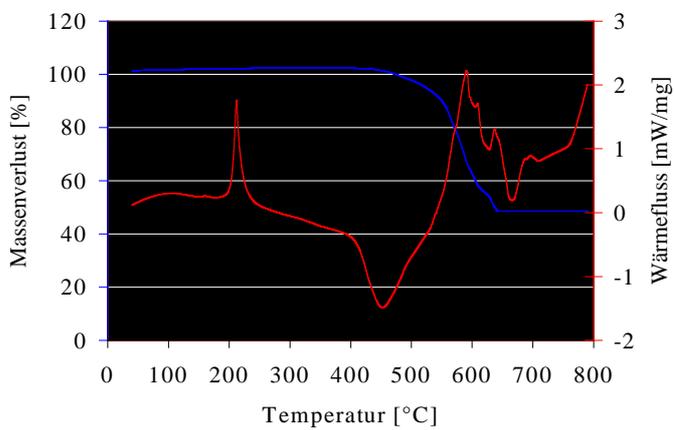


Abb. 2.2.1.c.: DTA-TG-Messung an einem Pd/NaNH₂-Gemenge.

Alle Messungen zeigen einen endothermen Effekt bei ca. 200 °C. Dieser fällt mit dem Schmelzpunkt von NaNH_2 zusammen.

Weiterhin weisen exotherme Effekte, die parallel mit Stufen in den Massendifferenzkurven auftreten, im System Ru/NaNH_2 (Abb. 2.2.1.a.) zwischen ca. 485 °C und 500 °C und im System Rh/NaNH_2 (Abb. 2.2.1.b.) zwischen ca. 585 °C bis 615 °C auf exotherme Bildungen von Verbindungen hin. Dagegen legt die Messung am System Pd/NaNH_2 (Abb. 2.2.1.c.) die Vermutung nahe, daß keine Verbindungsbildung erfolgte.

2.2.2. Experimentelle Ergebnisse

Die Edelmetalle wurden im Handschuhkasten mit NaNH_2 bzw. $\text{NaNH}_2/\text{NaN}_3$ -Gemengen vermennt, gemörsert und in einen Autoklaven für Salzschnelzen überführt. Typische Eduktgemenge setzten sich aus 0,002 mol Metall und je 0,01 Mol Amid bzw. Azid zusammen. Auf die Verwendung von Korundtiegel wurde meistens verzichtet. Es wurden gleiche Experimente in Autoklaven unter Verwendung von Edelstahlmembranen oder alternativ Nickelmembranen durchgeführt.

Die Starttemperatur betrug 200 °C. Es wird mit zweimal 50 K pro Tag auf die maximale Reaktionstemperatur erhöht und dort für zwei Tage gehalten. Anschließend wurde mit zweimal 50 K pro Tag auf 300 °C abgekühlt, bevor die Autoklaven durch Abschalten des Ofens in kürzester Zeit auf Raumtemperatur gebracht wurden. Die maximalen Reaktionstemperaturen liegen zwischen 450 und 800 °C. Wenn sich durch die Zersetzung von Natriumamid bzw. Natriumazid elementares Natrium gebildet hatte, wurde dieses in Zwischenkelapparaturen mit flüssigem Ammoniak entfernt. Die Reaktionsprodukte wurden lichtmikroskopisch und mittels Röntgenaufnahmen nach dem Guinierverfahren charakterisiert.

Die Umsetzungen mit Ruthenium führten bei maximalen Temperaturen kleiner ca. 520 °C zu nicht umgesetzten Eduktgemengen; d.h. es ließen sich stets NaNH_2 und Ru mittels Guinierfilm nachweisen. Bei Temperaturen größer ca. 520 °C trat eine vollständige Zersetzung des Natriumamids in die Elemente ein, und es ließ sich nach Auswaschen des Natriums ein graues Pulver isolieren, beim dem es sich ausschließlich um elementares Ruthenium handelte. Auch die Verwendung von Amid-Azid-Gemengen führte zu ähnlichen Resultaten. Allerdings fand sich hier immer eine Natriummatrix. Wahrscheinlich führt das durch die Zersetzung von NaN_3 (>300 °C) freigesetzte Natrium zu einer schnelleren Zersetzung des Amids.

Umsetzungen von Rhodium mit Natriumamid bzw. Natriumamid-Natriumazid-Gemengen bei 600 °C führten zur Bildung von Na_3RhH_6 . Die Bildung eines ternären Nitrids ließ sich nicht nachweisen. In Kapitel IV.3. wird auf Na_3RhH_6 näher eingegangen.

Analoge Umsetzungen mit Palladium bei Temperaturen kleiner 520 °C ergaben ebenfalls die nicht umgesetzten Edukte. Bei Temperaturen größer 520 °C, wenn eine Zersetzung von Natriumamid eingetreten war, wurden - neben elementarem Palladium - auch metallische, stark glänzende, rechteckige, plättchenförmige Kristalle beobachtet. Diese ließen sich jedoch nur schwer isolieren, da sie sehr weich waren und bei Berührung mit einer Isoliernadel leicht zerdrückt wurden. Einzelne Kristalle verbogen sich sogar beim „Klopfen“ im Markröhrchen. Isolierte Kristalle erwiesen sich für eine röntgenographische Untersuchung als ungeeignet. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um die in [LOEBICH, 1981] erwähnte intermetallische Phase handelt, der die Zusammensetzung NaPd_2 zugeschrieben wird.

2.3. Diskussion

Die Umsetzungen von Li_3N mit Pd führen zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit beschrieben worden sind. Die röntgenographische Analyse der Reaktionsprodukte wird dadurch erschwert, daß sich einzelne Ansätze nur schwer reproduzieren lassen. Schon relativ geringe Unterschiede in der Reaktionsdauer und -temperatur führen zu deutlich unterschiedlichen Beugungsbildern der Produkte. Zudem ist das binäre System Li-Pd strukturell nicht vollständig charakterisiert, so daß unidentifizierte Reflexe auch auf bisher unbeschriebene intermetallische Phasen zurückgehen können. Andererseits lassen sich in allen Reaktionsprodukten immer eine oder mehrere Li-Pd-Phasen (besonders LiPd und Li_2Pd , [PEARSON, 1985]) nachweisen.

Dagegen sind die „Reaktionsprodukte“ der Umsetzungen von Li_3N mit Ru bzw. Rh leicht zu identifizieren. Unter der Voraussetzung, daß der Korundtiegel während der Umsetzung nicht merklich angegriffen wurde, konnten nur die reinen Metalle und Li_3N röntgenographisch nachgewiesen werden. Offensichtlich sind die eingesetzten Metalle gegenüber Lithiumnitrid weitgehend inert.

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen, bei denen erfolgreich die ternären Natriumnitridometallate NaNbN_2 [RAUCH, 1992; JACOBS 1993], NaTaN_2 [JACOBS, 1989; RAUCH, 1992], Na_3MoN_3 [OSTERMANN, 1992B; RAUCH, 1994], Na_3WN_3 [OSTERMANN, 1992B; RAUCH, 1994; JACOBS, 1994] und Na_4ReN_3 [CHAUSHLI, 2000B] dargestellt werden konnten, reagieren die leichten Platinmetalle nicht unter Nitridbildung.

3. Na_3RhH_6

3.1. Darstellung

Setzt man 0,002 Mol Rhodiumpulver mit 0,01 Mol Natriumamid bzw. Natriumamid/Natriumazid-Gemengen (je 0,01 Mol) bei 600 °C in Autoklaven für Salzschmelzen um, erhält man neben einer Matrix aus überschüssigem Natrium, das durch Waschen mit flüssigem Ammoniak entfernt wird, graues Pulver und dunkelrote bis braune Kristalle. Das graue Pulver wird als Rhodium und die Kristalle als Na_3RhH_6 identifiziert. Das Na_3RhH_6 ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an der Luft innerhalb von Sekunden zu nicht näher charakterisierten Produkten [HECKERS 2001].

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Dunkelrote bis braune Kristalle wurden in Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm unter Argon isoliert und auf einem Einkristalldiffraktometer (CAD 4) vermessen. Die Bestimmung von Elementarzellenparametern und Symmetrie legte nahe, daß es sich um Na_3RhH_6 handelt. Um die Neutronenbeugungsdaten von Na_3RhD_6 -Pulver [BRONGER, 1991A] zu verifizieren und mit röntgenographisch ermittelten Daten vergleichen zu können, wurde eine Sammlung von Intensitätsdaten vorgenommen. Tab. 3.2.a. enthält einige meßtechnische und kristallographische Daten. Lageparameter der Atome sind der Tab. 3.2.b. zu entnehmen. Die Wasserstofflagen können experimentell gut bestimmt werden. Isotrope und anisotrope thermische Auslenkungsparameter sind in Tab. 3.2.c. aufgeführt.

Tab. 3.2.a.: *Meßtechnische und kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Na₃RhH₆.*

Diffraktometer	CAD 4 (Enraf-Nonius, Delft, NL)
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Strahlung	AgK α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße	0,1 x 0,1 x 0,1 mm ³
1/ μ	0,520 mm
Extinktionskoeffizient	0,039(1)
h k l	-16/16, -9/5, -16/0
$\Theta_{\text{min.,max.}}$	3,35 ° / 29,96 °
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Elementarzellparameter	a = 9,369(2) Å, b = 5,279(1) Å, c = 9,600(2) Å
Volumen der EZ	474,8(2) Å ³
Formeleinheiten in der EZ	4
Röntgenographische Dichte	2,49 g/cm ⁻³
Strukturlösung	SHELXS-86 [SHELDRICK, 1986]
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [SHELDRICK, 1993]
Anzahl der Variablen	41
Anzahl der Reflexe	4559
davon F _o ² in der asymmetrischen Einheit	1510
davon F _o ² > 2 σ F _o ² in der asymmetrischen Einheit	1319
R _{intern}	2,33 %
R ₁ / R ₁ (F _o ² > 2 σ F _o ²)	2,17 % / 1,49 %
wR ₂ / wR ₂ (F _o ² > 2 σ F _o ² ; w=1)	3,57 % / 3,42 %
Goof _(all)	1,081
min./max. Restelektronendichte	-0,726 / 0,896 e/Å ³

Tab. 3.2.b.: *Vergleich von Elementarzellparametern (Pnma) für Na₃RhD₆ aus Neutronenbeugungsdaten mit denen für Na₃RhH₆ aus Röntgeneinkristallbeugungsdaten sowie Röntgenpulverbeugungsdaten.*

Zellparameter	Na ₃ RhD ₆	Na ₃ RhH ₆	Na ₃ RhH ₆
	[BRONGER, 1991A] Neutronen, Pulver, 295 K	Röntgen Einkristall, 293 K	[BRONGER, 1991A] Röntgen, Pulver, 293 K
a [Å]	9,355(1)	9,369(2)	9,378(1)
b [Å]	5,274(1)	5,279(1)	5,285(1)
c [Å]	9,572(2)	9,600(2)	9,598(2)

Tab. 3.2.c.: *Isotrope und anisotrope thermische Auslenkungsparameter von Na₃RhH₆ U_{ij} [10³ Å²]; U₁₂ = U₂₃ = 0.*

Atom	U _{iso}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃
Na(1)	25,5(1)	19,6(3)	35,5(4)	21,5(3)	-1,5(2)
Na(2)	19,4(1)	19,4(2)	20,3(3)	18,4(2)	0,2(2)
Na(3)	29,9(2)	42,5(4)	20,1(3)	18,4(2)	-15,0(3)
Rh	11,09(3)	11,38(4)	11,43(5)	10,46(5)	6,6(3)
H(1)	48(6)	-	-	-	-
H(2)	37(5)	-	-	-	-
H(3)	39(7)	-	-	-	-
H(4)	51(7)	-	-	-	-

Tab. 3.2.d.: Vergleich der Lageparameter ($Pnma$) für Na_3RhD_6 aus Neutronenbeugungsdaten mit denen für Na_3RhH_6 aus Röntgeneinkristallbeugungsdaten sowie Röntgenpulverbeugungsdaten. Die Pulverdaten sind [BRONGER, 1991A] entnommen.

Atom [Wyck.]	Na_3RhD_6		Na_3RhH_6	Na_3RhH_6
4c: $y = 1/4$	Neutronen, Pulver		Röntgen, Einkristall	Röntgen, Pulver
Rh [4c]	x	0,2234(7)	0,22289(1)	0,2234(7)
	z	0,903 ^(a)	0,90037(1)	0,9028 ^(a)
Na(1) [4c]	x	0,050(4)	0,04651(8)	0,052(3)
	z	0,642(4)	0,62570(8)	0,624(3)
Na(2) [4c]	x	0,400(3)	0,39752(6)	0,396(3)
	z	0,547(4)	0,53407(7)	0,532(3)
Na(3) [4c]	x	0,224(4)	0,21954(8)	0,212(3)
	z	0,258(4)	0,24826(9)	0,250(3)
H/D(1)[8d]	x	0,329(1)	0,324(2)	- ^(b)
	y	0,476(2)	0,473(4)	-
	z	0,968(1)	0,964(1)	-
H/D(2)[8d]	x	0,110(1)	0,113(2)	- ^(b)
	y	0,466(2)	0,468(4)	-
	z	0,837(1)	0,841(2)	-
H/D(3)[4c]	x	0,126(2)	0,132(3)	- ^(b)
	z	0,044(2)	0,041(3)	-
H/D(4)[4c]	x	0,323(2)	0,312(3)	- ^(b)
	z	0,760(2)	0,754(4)	-

^(a) Keine Standardabweichung angegeben.

^(b) Keine Angabe.

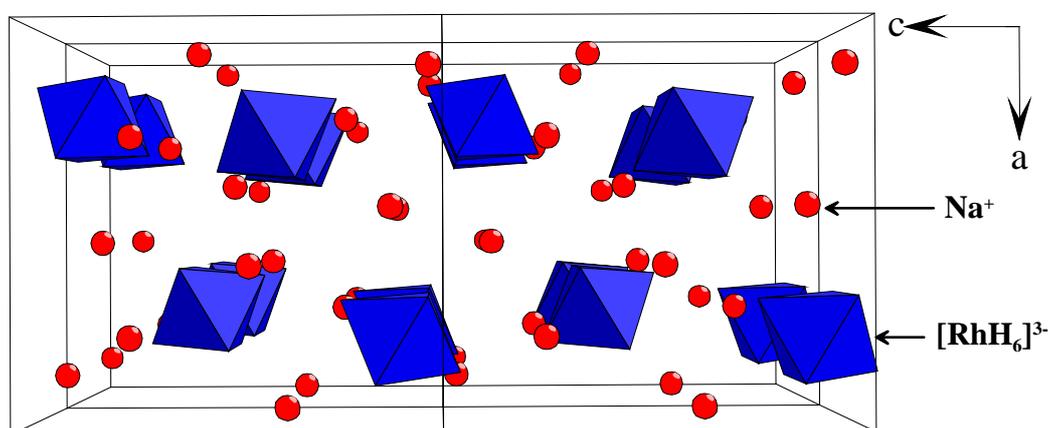
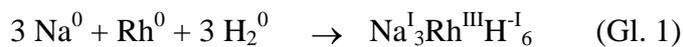


Abb. 3.2.a.: Ausschnitt aus der Na_3RhH_6 -Struktur.

3.3. Diskussion

Erstmalig wurde ein ternäres Hydrid aus einer Alkalimetallamidschmelze bzw. Alkalimetallmatrix erhalten. Das legt die Vermutung nahe, daß die Bildung ternärer Hydride gegenüber der Bildung ternärer Nitride bei den Platinmetallen leichter erfolgt. Dabei erscheint besonders bemerkenswert, daß während der Reaktion Rhodium innerhalb einer Matrix aus überschüssigem Natrium durch Wasserstoff oxidiert wird (Gl.1).



Tab. 3.3.a.: Vergleich der M-H/D-Abstände ($M = \text{Rh}, \text{Na}$)
ermittelt aus den Angaben in Tab. 3.2.b.+d.

Abstände [Å]	Na ₃ RhD ₆ [Bronger, 1991a] Neutronen, Pulver, 295 K	Na ₃ RhH ₆ Röntgen, Einkristall, 293 K
Rh – H/D(1) (2x)	1,67(1)	1,64(2)
– H/D(2) (2x)	1,68(1)	1,64(2)
– H/D(3) (1x)	1,63(2)	1,60(3)
– H/D(4) (1x)	1,66(2)	1,64(4)
Na(1) – H/D(1) (2x)	2,48(3)	2,44(2)
– H/D(1) (2x)	2,61(3)	2,54(2)
– H/D(2) (2x)	2,26(3)	2,45(2)
– H/D(3) (1x)	3,92(4)	4,07(3)
– H/D(4) (1x)	2,32(4)	2,48(3)
– H/D(4) (1x)	2,79(4)	2,78(3)
Na(2) – H/D(1) (2x)	2,69(3)	2,63(2)
– H/D(2) (2x)	2,51(3)	2,37(2)
– H/D(2) (2x)	2,53(3)	2,61(2)
– H/D(3) (1x)	2,29(4)	2,32(3)
– H/D(3) (2x)	2,648(3)	2,655(3)
– H/D(4) (1x)	2,17(4)	2,26(4)
Na(3) – H/D(1) (2x)	2,53(3)	2,57(2)
– H/D(1) (2x)	3,18(4)	3,13(2)
– H/D(2) (2x)	2,29(2)	2,34(2)
– H/D(3) (1x)	2,25(4)	2,15(3)
– H/D(4) (2x)	2,673(6)	2,657(3)

Vergleicht man die erhaltenen Elementarzell- und Lageparameter mit den in [BRONGER, 1991A] veröffentlichten Werten, so stellt man nur geringfügige Unterschiede fest (Tab. 2 und 4). Die Differenzen sind wahrscheinlich sowohl auf die unterschiedlichen Meßmethoden und Diffraktometer als auch auf die unterschiedliche Präparation der

Trinatriumhexahydridorhodat(III)-Proben zurückzuführen. Auch ein Isotopeneffekt bei den deuterierten Präparaten ist anzunehmen.

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der Abstände zwischen Metall- und Wasserstoffatomen (Abb. 3.2.b.-e.) laut Neutronenbeugung am Pulver und Röntgenbeugung am Einkristall. Auffällig sind die im Mittel um nur 0,03 Å kürzeren Rhodium-Wasserstoff-Bindungen für die Hydrogenverbindung im Vergleich zu Na_3RhD_6 . Bei röntgenographisch und durch Neutronenstreuung ermittelten Abständen $d(\text{O-H} / \text{O-D})$ bei Hydroxiden [JACOBS, 1991] oder $d(\text{N-H} / \text{N-D})$ bei Metallamiden [NAGIB, 1975] ergeben sich deutlich größere Unterschiede. Letzterer durchaus bekannte Befund beruht auf der unterschiedlichen Beugung von Röntgenstrahlung und Neutronen an Elektronen bzw. an Atomkernen. Das röntgenographisch erhaltene Elektronendichtemaximum liegt um ca. 0,2 Å näher am O- bzw. N-Atom als die Atomkerne voneinander entfernt sind. Auch wenn der Effekt gering ist, kann man annehmen, daß Rhodium Elektronendichte von den Wasserstoffatomen zu sich heranzieht und so im Mittel um 0,03 Å kürzere Abstände im Röntgenbeugungsexperiment beobachtet werden, während die elektronegativeren Nichtmetallatome dieses in entsprechend größerem Maße vermögen.

4. Zum System Sr-Au-N

4.1. Einleitung

1993 wurde ein Ca_3AuN beschrieben, das im Strukturtyp des kubischen Perowskits kristallisiert [JÄGER, 1993]. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Calcium mit Gold im Molverhältnis 3:1 unter Stickstoffatmosphäre (1 bar) bei 950 °C. Dies war das erste in der Literatur beschriebene „Goldnitrid“. Anhand von Vergleichen der Ladungsdichten von Gold in Ca_3AuN mit denen in CsAu und Al_2Au und unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten kamen die Autoren zu dem Schluß, daß man die Bindungsverhältnisse mit der Schreibweise $\text{Ca}^{2+}_3\text{AuN}^{3-}\cdot 2e^-$ wiedergeben kann, die auch die metallischen Eigenschaften erklärt. Es handelt sich also nicht um ein „Calciumgoldnitrid“, sondern um ein Calciumauridsubnitrid.

1998 wurde über eine Verbindung der Zusammensetzung Ca_2AuN berichtet, die man bei der Umsetzung von Ca_3N_2 mit Au bei 100 bis 200 bar Stickstoffdruck und 820 °C erhielt [HENRY, 1998]. Ca_2AuN kristallisiert in einer einzigartigen Struktur, in der Stickstoff oktaedrisch durch Calcium koordiniert ist. Die Oktaeder sind derart kantenverknüpft, daß sie zweidimensionale gewellte Schichten bilden. Diese sind durch Gold-Zick-Zack-Ketten voneinander getrennt. Wie auch bei Ca_3AuN gibt es im Ca_2AuN keine direkten Gold-Stickstoff-Kontakte.

Die Darstellung von ternären Nitriden mit Alkalimetallen und Gold erscheint wenig aussichtsreich. Wie zahlreiche Beispiele belegen, geschieht die Bildung intermetallischer Phasen der Alkalimetalle mit Gold auch unter hohem Stickstoffdruck bevorzugt [ZACHWIEJA, 1993]. So ist die „Azid-Methode“ - die Verwendung von Alkalimetallaziden anstelle der Alkalimetalle - ein bequemes Verfahren, um binäre bzw. multinäre metallische Goldverbindungen mit den Alkalimetallen und weiteren Komponenten (z.B. Elementen der dritten bis fünften Hauptgruppe) darzustellen [WŁODARSKI, 1998]. Obwohl die Reaktionen bedingt durch die Azidersetzung unter großen Stickstoffpartialdrücken durchgeführt wurden, ist die Bildung ternärer Nitrides des Goldes hier nicht beobachtet worden.

4.2. Experimentelle Ergebnisse

Zur Darstellung eines Strontiumgoldnitrides wurden Umsetzungen von Goldschwamm mit Sr oder Sr_2N unter Stickstoff durchgeführt. Die Gemenge wurden feingemörsert, in einen Korundtiegel überführt und entweder in einem Metallreaktionsrohr unter 1 bar Stickstoff bei Temperaturen zwischen 750 und 1100 °C oder in einem Autoklav für Salzschnmelzen bei maximal 800 °C für ein bis sieben Tage getempert. Der nötige Stickstoffdruck (> 500 bar) in den Autoklaven wurde durch Zugabe von Natriumazid erzielt. Dabei wurde das NaN_3 unter den Korundtiegel gegeben, so daß kein direkter Kontakt mit dem Eduktgemenge entsteht.

In keinem Fall wurden röntgenographisch reinphasige Präparate erhalten. Es ließen sich neben wenigen nicht identifizierbaren Reflexen immer Sr_2N , SrAu_2 bzw. SrAu_5 nachweisen. Hinweise auf Phasen analog zu Ca_3AuN und Ca_2AuN anhand von Ähnlichkeiten in den Beugungsbildern finden sich nicht.

Bei einer Umsetzung von Strontium in einem Goldrohr bei 800 °C unter 1 bar Stickstoff und einer Reaktionszeit von 5 Tagen bildeten sich im Inneren des Rohres drei visuell deutlich voneinander unterscheidbare Schichten. Im Inneren des Rohres befand sich ein schwarzes, mikrokristallines Pulver, das sich röntgenographisch als Sr_2N charakterisieren ließ. Die beiden anderen Schichten waren fest mit dem Gold verwachsen und gut kristallisiert. Die Schicht, die direkt auf dem Gold aufgewachsen war, hatte eine hellgoldene Farbe, während die darüberliegende Schicht eine silberne bis schwarzmetallische Farbe aufwies. EDX-Analysen ergaben, daß die hellgoldfarbene ein Au:Sr-Verhältnis von 5:1 und die silberfarbene Schicht von 2:1 aufwies.

Die Abbildungen 4.2.a.-c. zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Abb. 4.2.a. zeigt bei 80-facher Vergrößerung einen Teil des verwendeten Goldrohrs. Die drei unterschiedlichen Schichten sind bei 200-facher Vergrößerung in Abb. 4.2.b. und die Phasengrenze zwischen SrAu_5 und SrAu_2 ist bei 5000-facher Vergrößerung in Abb. 4.2.c. gut zu erkennen. Es gibt keine Hinweise auf die Existenz einer möglichen Phase zwischen SrAu_2 und Sr_2N . Das Strontiumnitrid lag als lockeres Pulver auf den Goldschichten auf und ist auf den REM-Aufnahmen nicht zu sehen.

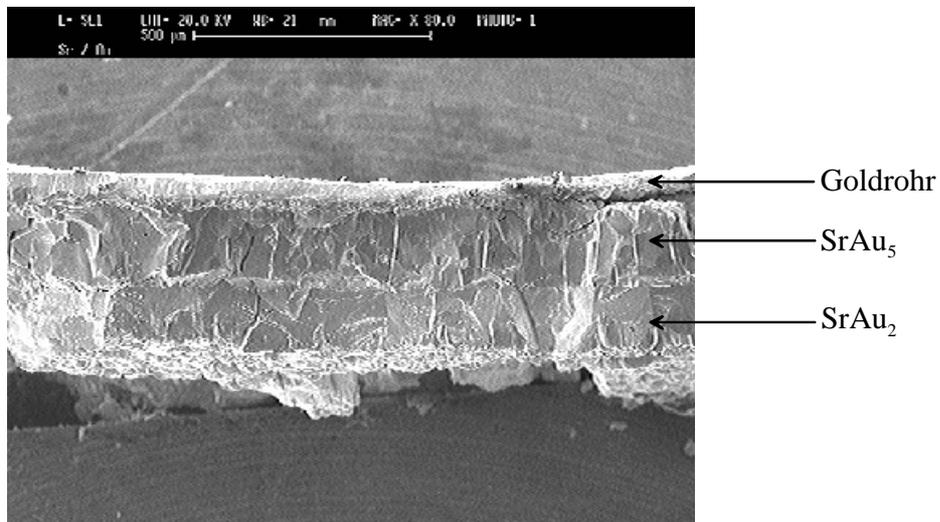


Abb. 4.2.a.: REM-Aufnahme bei 80-facher Vergrößerung.

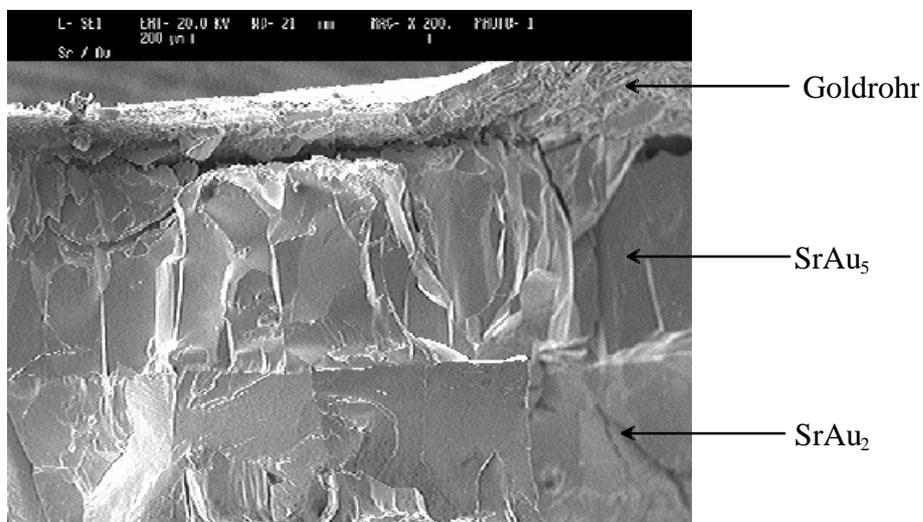


Abb. 4.2.b.: REM-Aufnahme bei 200-facher Vergrößerung.

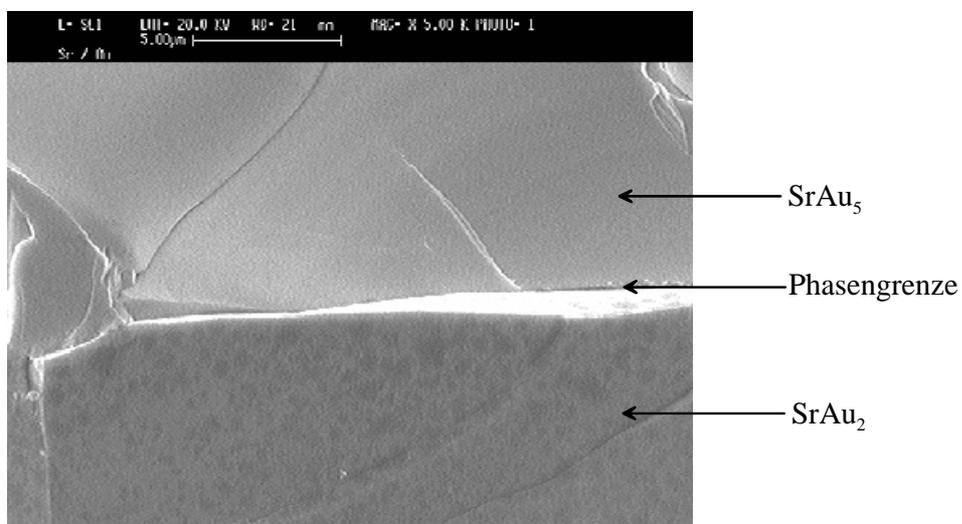


Abb. 4.2.c.: REM-Aufnahme bei 5000-facher Vergrößerung.

4.3. SrAu₅

4.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

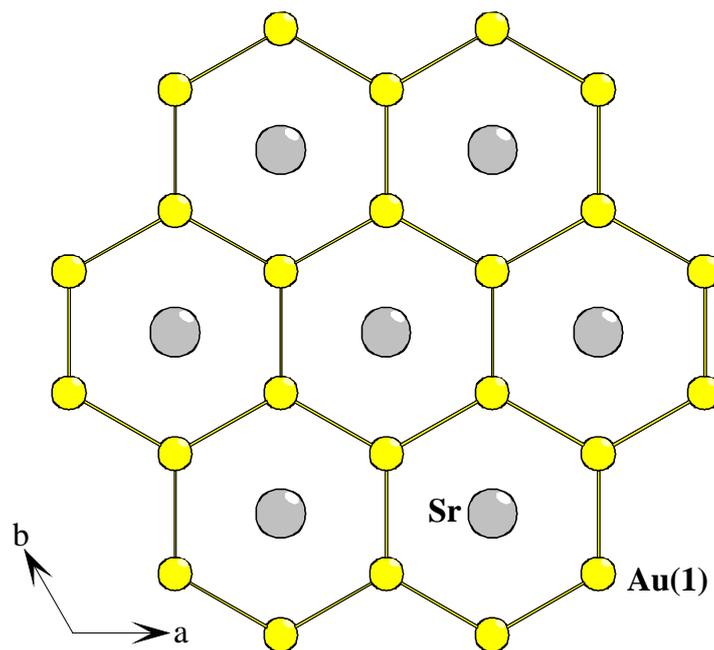
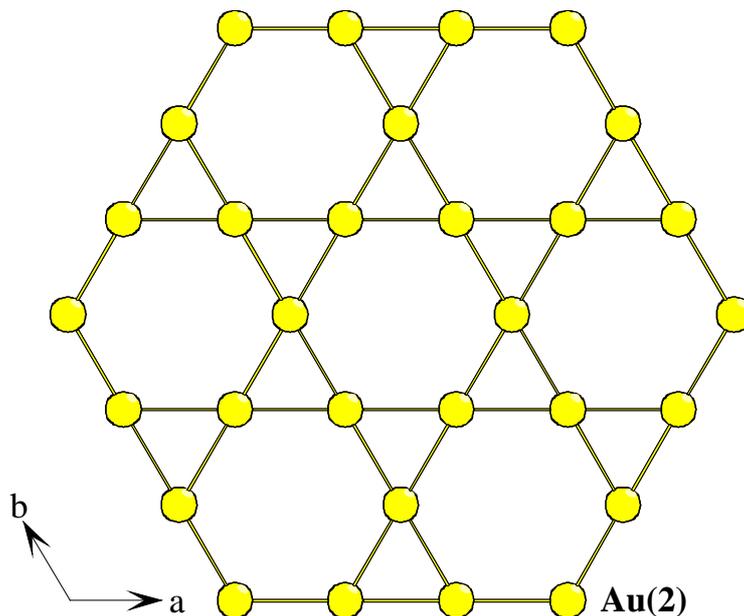
Es wurden aus beiden metallischen Schichten geeignet erscheinende Kristalle isoliert und in Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm überführt. Zur Bestimmung von Metrik und Symmetrie werden beide auf einem CAD 4 Vierkreisdiffraktometer vermessen. Durch Vergleiche der ermittelten Zellparameter mit Literaturdaten konnte die silberfarbene Phase als SrAu₂ [ZACHWIEJA, 1996] und die hellgoldfarbene als SrAu₅ [FELLER-KNIEPMEIER, 1960] identifiziert werden. Da von letzterer bisher keine Strukturlösung am Einkristall vorliegt, wurde eine Sammlung von Intensitätsdaten vorgenommen. In Tabelle 4.3.1.a. sind meßtechnische und kristallographische Daten und in Tabelle 4.3.1.b. Lageparameter sowie Temperaturfaktoren isotroper und anisotroper Auslenkung aufgeführt.

Tab. 4.3.1.a: Meßtechnische und kristallographische Daten von SrAu₅

Diffraktometer	CAD 4
Absorptionskorrektur	Psi-Scan
Strahlung	AgK α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße	0,1 x 0,1 x 0,2 mm ³
1/ μ	0,0116 mm
Extinktionskoeffizient	0,11(1)
h k l	-9/8 0/9 0/8
$\theta_{\min.} / \theta_{\max.}$	3,31° / 29,93°
Raumgruppe	P6/mmm (Nr. 191)
Elementarzellparameter	a = 5,602(1)Å c = 4,559(1)Å
Volumen der EZ	123,90(4)Å ³
Formeleinheiten in der EZ	1
Röntgenographische Dichte	14,37 g/cm ⁻³
Strukturlösung	SHELXS-86 [SHELDRICK, 1986]
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [SHELDRICK, 1993]
Anzahl der Variablen	9
Anzahl der Reflexe	852
Davon F _o ² in der asymmetrischen Einheit	181
Davon F _o ² > 2σ F _o ² in der asymmetrischen Einheit	167
R _{intern}	13,16 %
R ₁ / R ₁ (F _o ² > 2σ F _o ²)	5,02 % / 4,37 %
wR ₂ / wR ₂ (F _o ² > 2σ F _o ² ; w = 1)	10,65 % / 10,31 %
Goof _(all)	1,225
min./max. Restelektronendichte	-4,06/1,48 e/Å ³

Tab. 4.3.1.b.: Lageparameter und Parameter isotroper und anisotroper thermischer Auslenkung von $SrAu_5$, $U_{ij,iso} [10^3 \text{ \AA}^2]$; $U_{13} = U_{23} = 0$.

Lage	Atom	x	y	z	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
1a	Sr	0	0	0	10,9(8)	8(1)	U_{11}	16(2)	$1/2 U_{11}$
2c	Au(1)	$1/3$	$2/3$	0	7,0(3)	9,9(4)	U_{11}	1,3(4)	$1/2 U_{11}$
3g	Au(2)	$1/2$	0	$1/2$	6,3(3)	9,5(5)	3,1(5)	4,2(4)	$1/2 U_{22}$

**Abb. 4.3.2.a.:** 6^3 -Netz aus Au(1)-Atomen mit eingelagerten Sr-Atomen in $SrAu_5$.**Abb. 4.3.2.b.:** 6.3.6.3-Netz aus Au(2)-Atomen in $SrAu_5$.

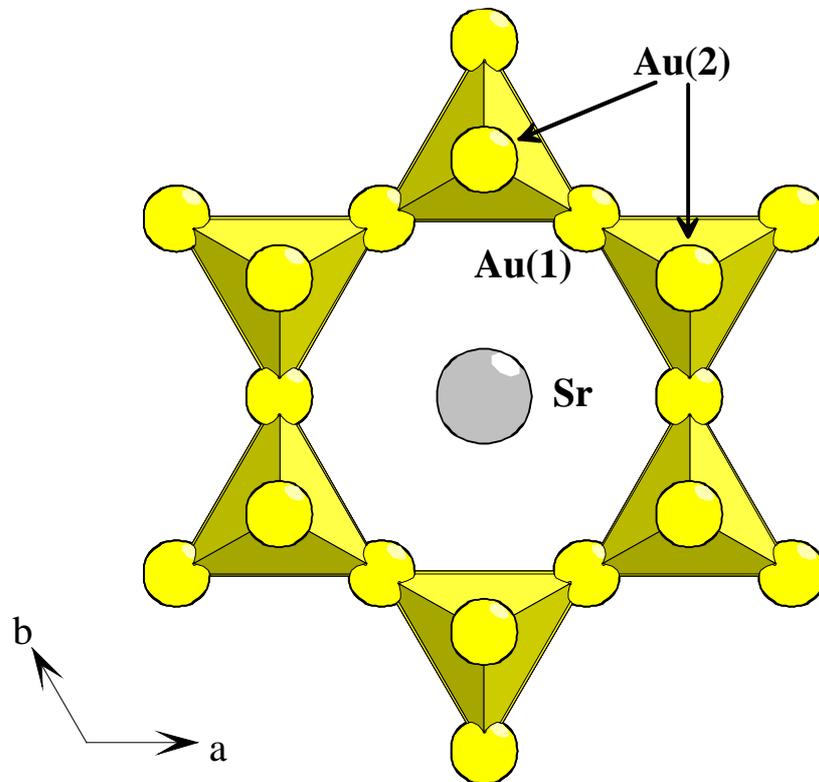


Abb. 4.3.2.c.: Hexagonal antiprismatische Kanäle mit eingelagertem Sr-Atom in SrAu_5 .

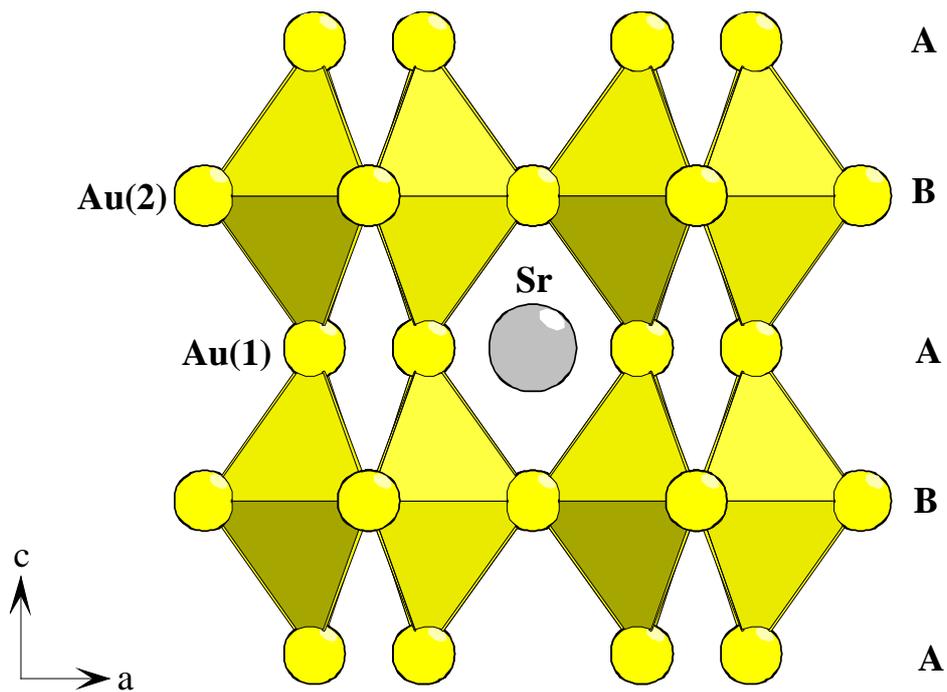


Abb. 4.3.2.d.: ABA-Schichtfolge entlang der kristallographischen c-Achse in SrAu_5 .

4.3.2. Strukturbeschreibung

Wie bereits von [FELLER-KNIEPMEIER, 1960] anhand von Debye-Scherrer Aufnahmen beschrieben, kristallisiert SrAu_5 im CaCu_5 -Typ. Es handelt sich dabei um eine Schichtstruktur mit der Abfolge ABA. Die Schicht A besteht aus einem 6^6 -Netz von Gold-Atomen (Au(1)), in deren hexagonalen Lücken die Strontiumatome eingelagert sind (Abb. 4.3.2.a.). Au(2) bildet für sich ein $6.3.6.3$ -Netz (Abb. 4.3.2.b.). Die beiden Schichten liegen so übereinander, daß die hexagonalen Lücken entlang der kristallographischen c-Achse hexagonal antiprismatische Kanäle bilden (Abb. 4.3.2.c.), in denen auf Höhe der A-Schicht die Sr-Atome eingelagert sind (Abb. 4.3.2.d.). Die Verknüpfung der Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk erfolgt entlang der c-Achse über spitzenverknüpfte trigonale Bipyramiden, deren Spitzen von Au(2) und deren Flächen von Au(1) gebildet werden (Abb. 4.3.2.d.).

4.4. Diskussion

Bei den beschriebenen Versuchen zur Synthese neuer ternärer Nitride mit Gold fanden sich keine Hinweise auf eine ternäre Verbindung im System Sr-Au-N. Stattdessen wurden bei allen Ansätzen eine oder mehrere intermetallische Phasen aus dem binären Sr-Au-System neben Sr_2N nachgewiesen. Die Bildung dieser Phasen scheint thermodynamisch gegenüber der Bildung eines „Strontium-Gold-Nitrides“ bei den gewählten Versuchsbedingungen bevorzugt zu sein. Auch die Anwendung von höheren Temperaturen und höheren Stickstoffdrücken erscheint wenig erfolgversprechend.

Da in Ca_3AuN und Ca_2AuN keine direkten Gold-Stickstoff-Kontakte vorliegen, kann man vermuten, daß die Bildung beider Verbindungen auf Eigenschaften des Calciums beruhen, die in beiden Verbindungen zu Strukturen mit anscheinend besonders stabilen $[\text{NCa}_{6/2}]^{3+}$ - bzw. $[\text{NCa}_{6/3}]^{1+}$ -Oktaedereinheiten führen.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß ternäre Nitride vom Typ Ca_3XN ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [CHERN, 1992] oder vom Typ Ca_2NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [HADENFELD, 1987/1989] von Strontium nicht bekannt sind. Möglicherweise ist der Unterschied der Ionenradien von Ca^{2+} (1,14 Å) und Sr^{2+} (1,32 Å) [SHANNON, 1976] zu groß, um analoge Verbindungen mit Strontium zu bilden.

V Versuche zur Züchtung von Galliumnitrideinkristallen

1. Einführung

1.1. Einleitung

1932 berichten Johnson, Parsons und Crew erstmals von der erfolgreichen Synthese eines „*gallic nitride*“ [JOHNSON, 1932]. Die Struktur von α -GaN wurde 1938 von Juza und Hahn an Debye-Scherrerfilmen [JUZA, 1938] bestimmt und wurde röntgenographisch an Einkristallen von [SCHULZ, 1977] bestätigt.

Galliumnitrid kommt unter Normalbedingungen in zwei Modifikationen vor: Das thermodynamisch stabile α -GaN kristallisiert im Wurtzittyp (Abb. 1.1.a), das metastabile β -GaN kristallisiert im Sphalerittyp (Abb. 1.1.b.).

In den neunziger Jahren haben Galliumnitrid und seine Mischkristallsysteme (In/Ga)N und (Al/Ga)N, die III/V-Halbleiter sind, enorm an wirtschaftlicher Bedeutung durch die Verwendung als Diodenmaterial gewonnen. Besonders im blauen bis nahen ultravioletten Spektralbereich hat sich GaN durchgesetzt. So sind von der Firma *Nichia* Halbleiterlaser mit GaN-Systemen mit Lebensdauern von 10.000 Stunden realisiert worden, während alternative ZnSe-Systeme eine Lebensdauer von höchstens 100 Stunden aufweisen [NAKAMURA, 1998]. Die Entwicklung von Halbleiter-Lasern mit kurzen Wellenlängen ist von enormer technologischer Relevanz. Die kürzeren Wellenlängen ermöglichen eine höhere Speicherdichte auf optischen Datenträgern. Da für die Speicherung eines Bits eine Fläche benötigt wird, die die Abmessung einer Wellenlänge zum Quadrat hat, wären bei Verwendung eines Laser mit 400 nm Wellenlänge Speicherkapazitäten bis etwa 45 GB (dual layer/double sided DVD) möglich. Ein weiterer Verwendungszweck von blauen, grünen und roten⁵ Halbleiterlasern ist der Einsatz in Laserbildschirmen, für die lichtstarke, kompakte Lichtquellen benötigt werden. Diese Laserbildschirme würden sich durch hohe Effizienz (geringer Stromverbrauch), bessere Farbwiedergabe und besseren Kontrast auszeichnen.

⁵ Rote Halbleiterlaser auf Basis von GaAs sind seit langem bekannt und kommen in jedem CD-Spieler bzw. CD-ROM-Laufwerk oder auch im „Laserpointer“ zum Einsatz.

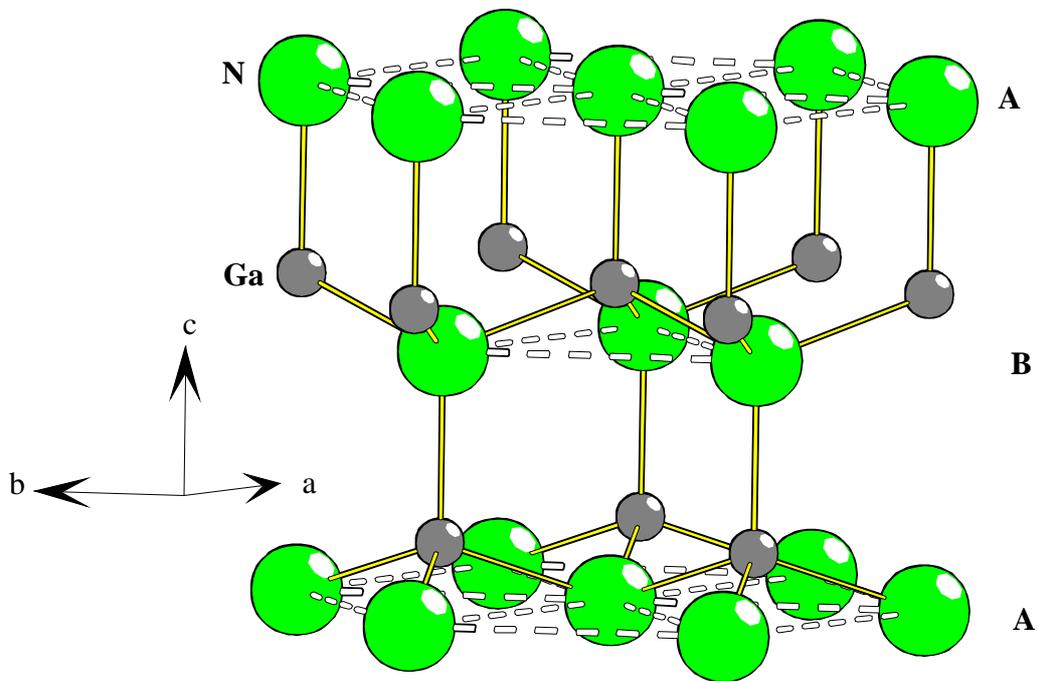


Abb. 1.1.a.: Hexagonales α -GaN im Wurtzit-Typ.

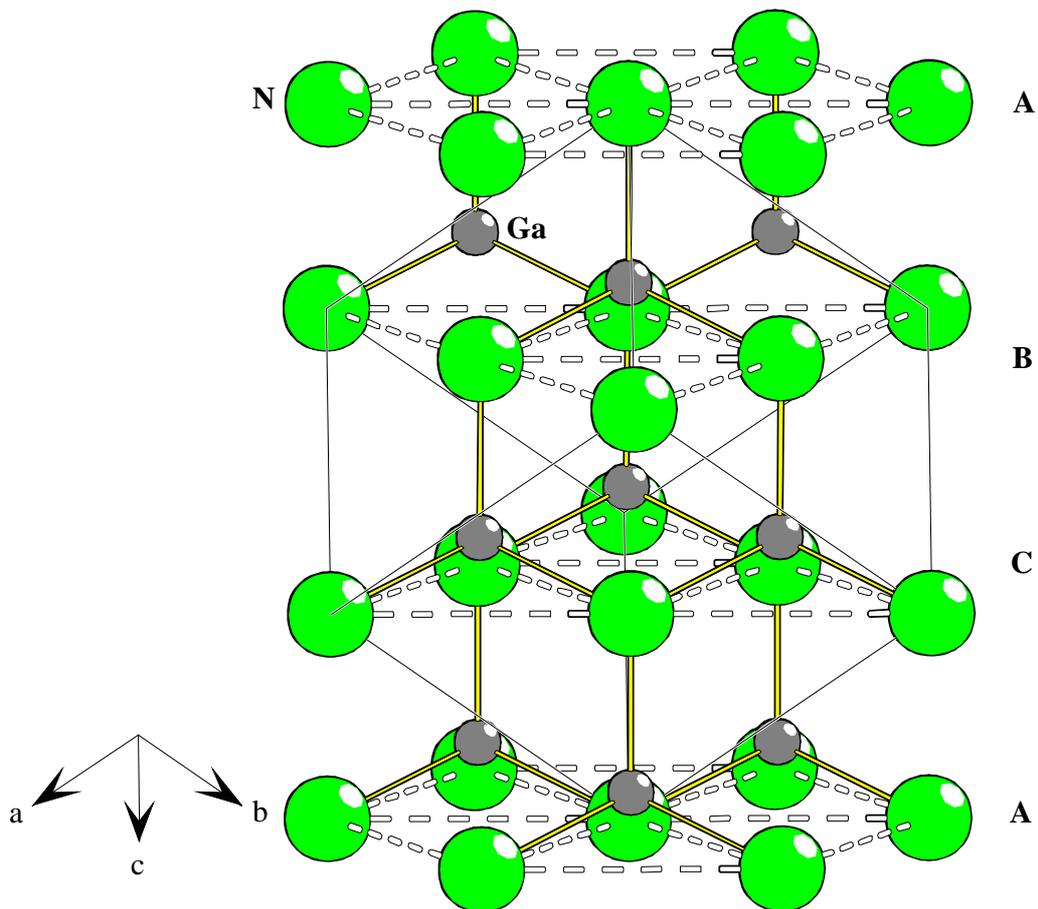


Abb. 1.1.b.: Kubisches β -GaN im Sphalerit-Typ. Die Struktur ist hier zum Vergleich mit α -GaN in hexagonaler Aufstellung gezeigt.

Obwohl bereits GaN-Halbleitersysteme kommerziell erhältlich sind, sind die elektronischen Eigenschaften von GaN noch nicht vollständig untersucht und verstanden. Daher wurde 1996 von der DFG ein Schwerpunktprogramm genehmigt, das Wachstum und Charakterisierung von Nitriden der dritten Hauptgruppe zum Inhalt hat.

Um die physikalischen Eigenschaften von Galliumnitrid z.B. mittels Photolumineszenz oder Zweiphotonen-Anregungsspektroskopie detaillierter untersuchen zu können, werden extrem reine Kristalle benötigt.

1.2. Einige Methoden zur Darstellung von GaN

Das einfachste Verfahren zur Darstellung von Galliumnitrid, die Umsetzung von Gallium im Ammoniakstrom bei ca. 1000 °C, liefert kaum ein grobkristallines Produkt. Da sich Galliumnitrid in keinem Lösungsmittel unzersetzt löst und sich nicht unzersetzt schmelzen oder sublimieren läßt, ist es bisher nicht gelungen, größere Kristalle mit den üblichen Kristallwachstumsverfahren, wie z.B. Umkristallisieren, Tempern oder Transportreaktionen zu züchten. Daher müssen Darstellungsmethoden gefunden und optimiert werden, bei denen GaN direkt in größeren Kristallen anfällt. Zur Herstellung von Volumenkristallen eignen sich besonders die nachstehend beschriebenen Verfahren:

1.2.1. Epitaktisches Wachstum mittels MOCVD-Verfahren

Vorstufenverbindungen - sogenannte *precursor*, z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ - werden in einer Ammoniakatmosphäre pyrolytisch bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1050 °C an einem geeigneten Substrat zersetzt. Dieses ist meistens Saphir⁶ (Heteroepitaxie) und selten Galliumnitrid (Homoepitaxie) [NEUMAYER, 1996]. Bei Verwendung von Saphir kommt es bedingt durch die unterschiedlichen Zellparameter von Al_2O_3 und GaN immer zu Fehlanpassungen (*missmatches*). Diese haben einen erheblichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der gewachsenen Kristalle, so daß sie sich nur schlecht für die oben genannten spektroskopischen Untersuchungsmethoden eignen [STEUBE, 1997A]. Für die Homoepitaxie fehlt es meist an geeigneten GaN-Substrat- Kristallen. Einzig die Firma *Nichia* stellt auf diese Weise das Material für ihre GaN-Laserdioden her [NAKAMURA, 1998].

⁶ Bei Verwendung von GaAs als Substrat erhält man β -GaN-Kristalle [NEUMAYER, 1996].

1.2.2. Aus den Elementen unter hohem N₂-Druck

Größere Einkristalle bilden sich bei der Reaktion von Gallium mit Stickstoff bei sehr hohen Temperaturen (ab 1600 °C) und Drücken (ab 20 kbar) [GRZEGORY, 1995]. Das Gallium wird auf einem Bornitridschiffchen in einen Hochtemperaturofen eingebracht und bei den genannten Temperaturen und N₂-Drücken umgesetzt. Der Stickstoffpartialdruck ist größer als der Gleichgewichtsdruck der Zersetzungsreaktion von GaN. Die erhaltenen Kristalle haben Längen bis 5 mm und eignen sich sehr gut für die genannten Untersuchungsmethoden. Dieses Verfahren erscheint wegen der extremen Reaktionsbedingungen sehr aufwendig und dürfte kaum geeignet sein, Galliumnitridkristalle für technische Anwendungen zu züchten.

1.2.3. Verwendung einer Natriummatrix

Setzt man Gallium, Natrium und Natriumazid in geschlossenen Gefäßen (Stahlampullen) um, dann bildet sich neben intermetallischen Phasen aus dem binären Na-Ga-System auch einkristallines Galliumnitrid [JAMANE, 1996]. Dieses Verfahren ist einfach zu handhaben, und die erhaltenen Kristalle eignen sich hervorragend für physikalische Untersuchungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kristallwachstum von Galliumnitrid aus Alkalimetall- und Alkalimetallamidschmelzen untersucht. Dieser Syntheseweg ist dem von *Jamane et.al.* beschriebenen Verfahren sehr ähnlich und hat sich in der vorangegangenen Diplomarbeit [HECKERS, 1997] als eine einfache Methode zur Züchtung von GaN-Kristallen erwiesen. Weiterhin wurde untersucht, ob die Bildung über ternäre Intermediate (z.B. „Natriumgalliumnitrid“) abläuft. Diese sollten sich gegebenenfalls in den Produkten der Umsetzungen bei „milderen“ Reaktionsbedingungen nachweisen und isolieren lassen.

Die so erhaltenen Galliumnitridkristalle wurden Dr. M. Steube und Dipl. Phys. C. Schweitzer vom Lehrstuhl für Experimentelle Physik II, Prof. Dr. K. Fröhlich, Universität Dortmund, für physikalische Messungen zur Verfügung gestellt.

2. Galliumnitridsynthese

2.1. Experimentelle Ergebnisse

Die Galliumnitridsynthese wurde durch Wahl unterschiedlicher Edukte, der Reaktionstemperatur und -dauer variiert. Um durch Umsetzungen größerer Eduktmengen größere GaN-Kristalle zu erhalten, die sich für ein homoepitaktisches Wachstum mittels CVD-Verfahren eignen, aber auch um eine größere Anzahl geeigneter Kristalle für spektroskopische Untersuchungen zu gewinnen, wurden Umsetzungen von Gallium, Natrium und Natriumazidgemengen in Autoklaven großer Bauart durchgeführt.

Gallium und die Alkalimetalle können nicht gemörsert werden und daher auch nur schlecht mit den kristallinen Edukten (Amide bzw. Azide) vermengt werden. Um eine gute Verteilung zu gewährleisten, wurden die Galliumgranalien zuvor geschmolzen und das flüssige Gallium auf einer Plastikfolie gleichmäßig verteilt. In einem kühlen Raum kristallisiert das Gallium folienartig aus und kann leicht von der Plastikfolie in Form kleiner spröder Splitter abgelöst werden. Diese Splitter lassen sich leichter portionieren und zerkleinern als die relativ groben Granalien.

Die Alkalimetalle wurden im Handschuhkasten von der anhaftenden Oxidschicht befreit und in kleine Stückchen zerschnitten. Die verwendeten Azide und Amide wurden feingemörsert und mit den anderen Edukten vermengt in Autoklaven für Salzschnmelzen überführt. Dabei wurde auf die Verwendung zusätzlicher Korundtiegel verzichtet, da diese die Kristallisation größerer GaN-Kristalle zu behindern scheinen. Beginnend bei 200 °C wurde mit zweimal 50 K pro Tag aufgeheizt und die maximale Temperatur für drei Tage gehalten. Mit ebenfalls zweimal 50 K pro Tag wurde bis auf 300 °C abgekühlt, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde.

Das Öffnen der Autoklaven und die Aufarbeitung der Produkte erfolgte zumeist an der Luft. Die Produkte wurden erst mit Ethanol und anschließend mit Wasser von überschüssigem Natrium befreit. Das erhaltene GaN wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen. Einzelne Autoklaven wurden auch im Handschuhkasten geöffnet und die Produktgemenge mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen, um entstandene luft- und hydrolyseempfindliche Intermediate isolieren zu können. Die Produkte wurden lichtmikroskopisch und röntgenographisch mittels Guinieraufnahmen charakterisiert.

2.1.1. Verwendung von Ga/M/MN₃-Eduktgemengen (M = Na, K)

Setzt man Gallium mit einem Überschuß an Natriumazid in Gegenwart von Natrium bei 700 bis 800 °C um, erhält man Gemenge aus grauem, schwarzem, braunem, farblosem und zum Teil gut kristallisiertem Galliumnitrid. Einzelne größere Kristalle scheinen für spektroskopische Untersuchungen geeignet. Beste Ergebnisse werden mit einem Eduktverhältnis (Ga:Na:NaN₃)=2:1:1 erhalten.

Das erhaltene Galliumnitrid wurde weiterhin mit halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen. Die salzsaure Waschlösung fiel dabei durch blaßgrüne Farbe auf, die wahrscheinlich durch hydratisierte Ni²⁺-Ionen hervorgerufen wurde (siehe Kapitel V.3.2.).

Bei analogen Umsetzungen bei maximalen Reaktionstemperaturen kleiner 700 °C findet nur eine unvollständige Umsetzung statt. Man erhält fast ausschließlich elementares Gallium und nicht näher charakterisierte Ga-Na-Legierungen.

Läßt man elementares Natrium bei den Edukten weg, ergibt sich bei Reaktionstemperaturen zwischen 700 bis 800 °C überwiegend braunes, mikrokristallines GaN, das nicht für weitere Untersuchungen geeignet ist.

Setzt man Gallium mit einem Überschuß an Kaliumazid in der Gegenwart von Kalium bei 700 °C bis 800 °C um, erhält man zumeist farbloses, mikrokristallines Galliumnitrid.

2.1.2. Verwendung von Ga/MN₃/MNH₂-Eduktgemengen (M = Na, K, Rb)

Setzt man Gallium mit einem Überschuß an Alkalimetallamid um, so erhält man mikrokristallines Galliumnitrid, das überwiegend farblos ist. Aus der starken Verbreiterung der beobachteten Reflexe auf Guinierfilmen kann man auf eine schlechte Kristallinität des Präparats schließen. Größere farblose Kristalle, die für photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen geeignet wären, finden sich nicht.

Auch mit Gemengen aus 50 % Alkalimetallazid und 50 % Alkalimetallamid ergibt sich bei Reaktionstemperaturen größer 700 °C überwiegend mikrokristallines Galliumnitrid.

Setzt man Gallium mit Alkalimetallamiden oder Gemengen aus Alkalimetallamiden und -aziden bei 450 °C bis 550 °C in Autoklaven für Salzschnmelzen um, erhält man Gemenge aus überwiegend gelbem Pulver und wenig GaN. Die gelben Pulver sind nur schwer zu charakterisieren, da sie offenbar nicht phasenrein vorliegen. Einzelne größere, gelbe und rote Kristallaggregate erwiesen sich als ungeeignet für eine röntgenographische Strukturbestimmung. EDX-Analysen legten ein Na-Ga-Verhältnis von 1:1 bei den gelben und ein 1:2 Verhältnis bei den roten Kristalliten nahe. Die rote Farbe erinnert an die in [VON PINKOWSKI, 1988] beschriebenen Na₂NH-NaNH₂-Phasen. Auf die Ergebnisse der

Umsetzung von Ga mit NaNH_2 und NaN_3 bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ wird im Kapitel V.3.1. genauer eingegangen.

Ähnliche Umsetzungen mit KNH_2/KN_3 - bzw. $\text{RbNH}_2/\text{RbN}_3$ -Gemengen scheinen zu ähnlichen Phasen zu führen. Da die erhaltenen Präparate augenscheinlich nicht phasenrein sind, wurden sie nicht weiter untersucht.

2.1.3. Verwendung von Schmelzautoklaven großer Bauart

Bei allen Versuchen mit den großen Schmelzautoklaven wurde das Eduktverhältnis Ga:Na:NaN₃ 2:1:1 verwendet. Das erhaltene Galliumnitrid ist ähnlich heterogen wie bereits bei den Umsetzungen in den kleineren Autoklaven beobachtet. Neben grauen bis farblosen, mikrokristallinen Pulvern werden wiederum farblose, gelbe, braune und schwarze Kristalle beobachtet, die zum großen Teil Verwachsungen aufweisen. (Abbildungen 2.1.3.a. - c.)

Es fanden sich nur wenige größere Kristalle, die als Substrat für homoepitaktische Verfahren geeignet erschienen. Dafür ließen sich größere, farblose bis blaßgelbe Volumen Kristalle finden, die für spektroskopische Untersuchungen geeignet waren (Abb. 2.1.3.a.). Allerdings waren diese Kristalle nicht wesentlich größer als diejenigen, die bei Umsetzungen in kleineren Autoklaven erhalten wurden.

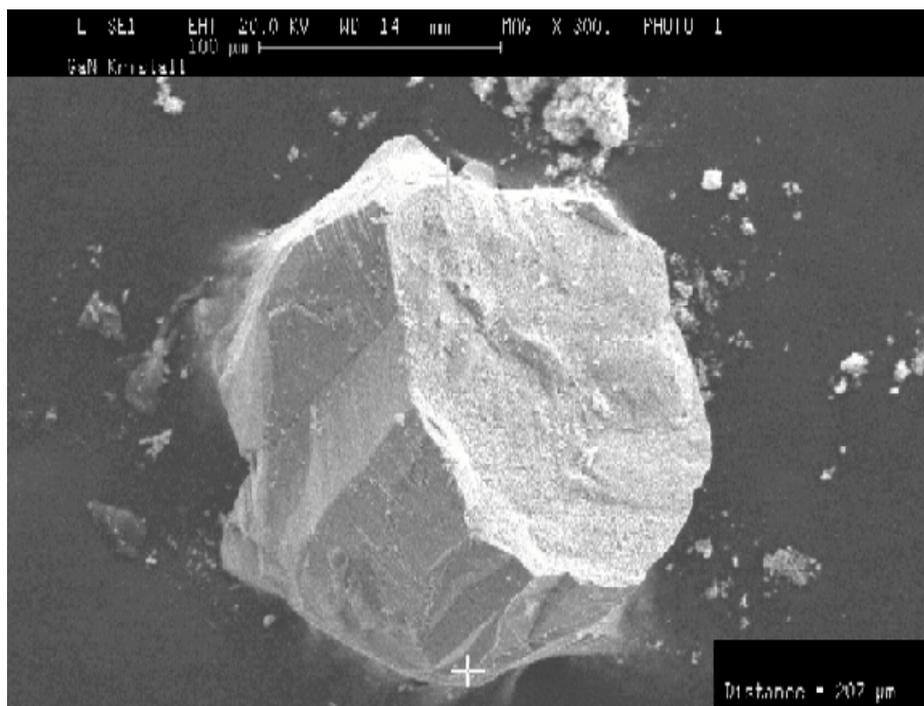


Abb. 2.1.3.a.: REM-Aufnahme eines farblosen, transparenten GaN-Volumenkristalls, wie er für Photolumineszenzuntersuchungen verwendet wurde.

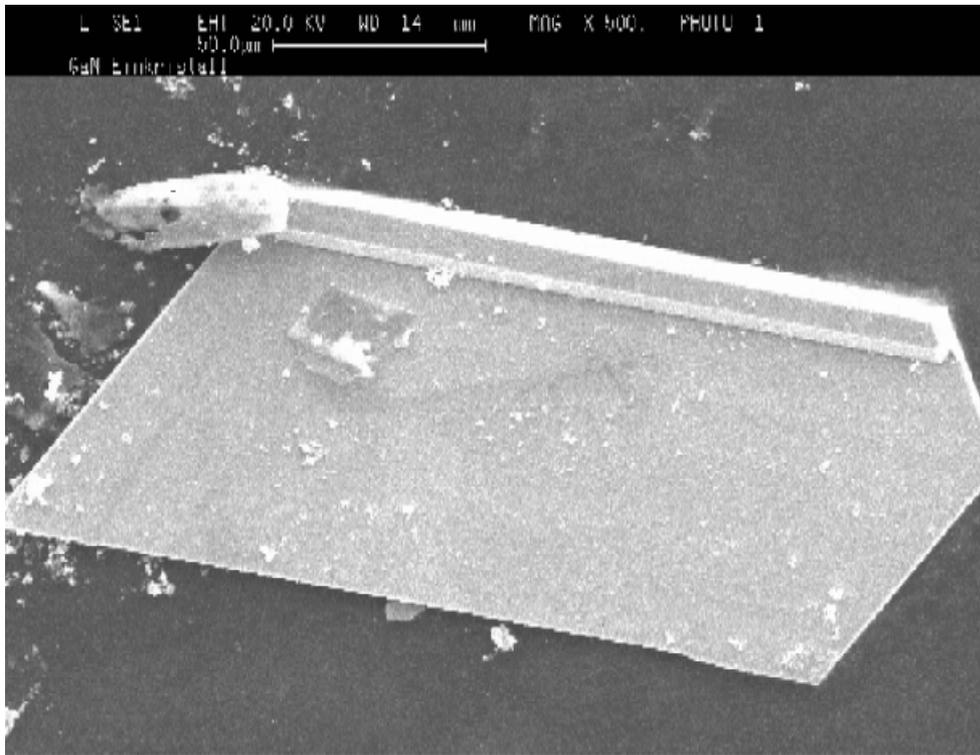


Abb. 2.1.3.b.: REM-Aufnahme eines plättchenförmigen, farblosen, transparenten GaN-Kristalls mit nadelförmiger Aufwachsung.

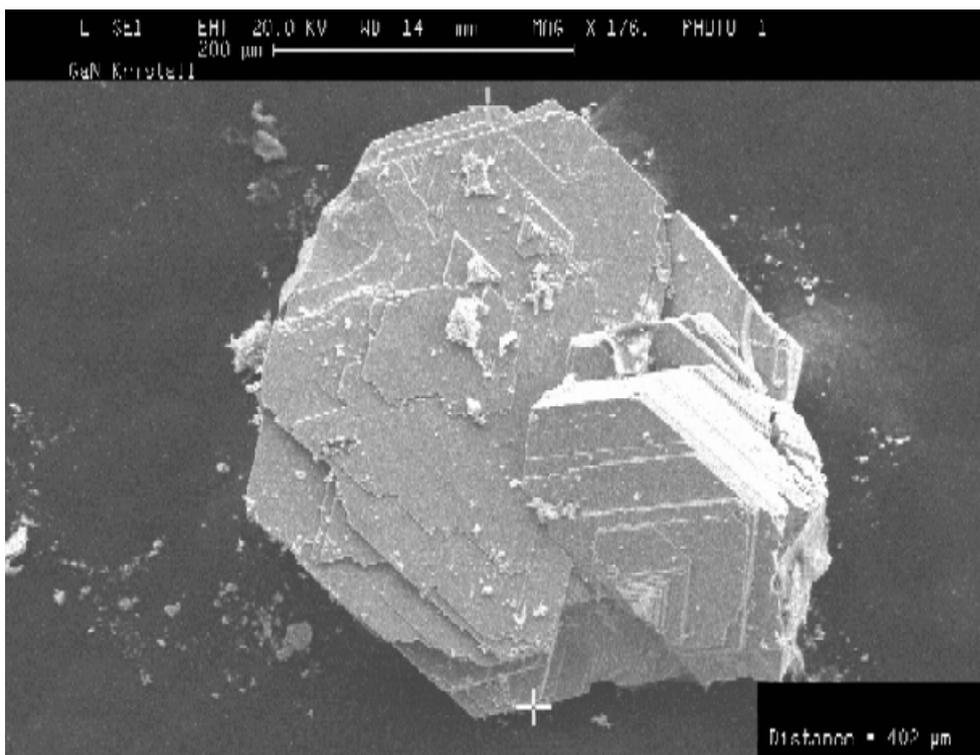


Abb. 2.1.3.c.: REM-Aufnahme eines plättchenförmigen, schwarzen, stark verwachsenen GaN-Kristalls.

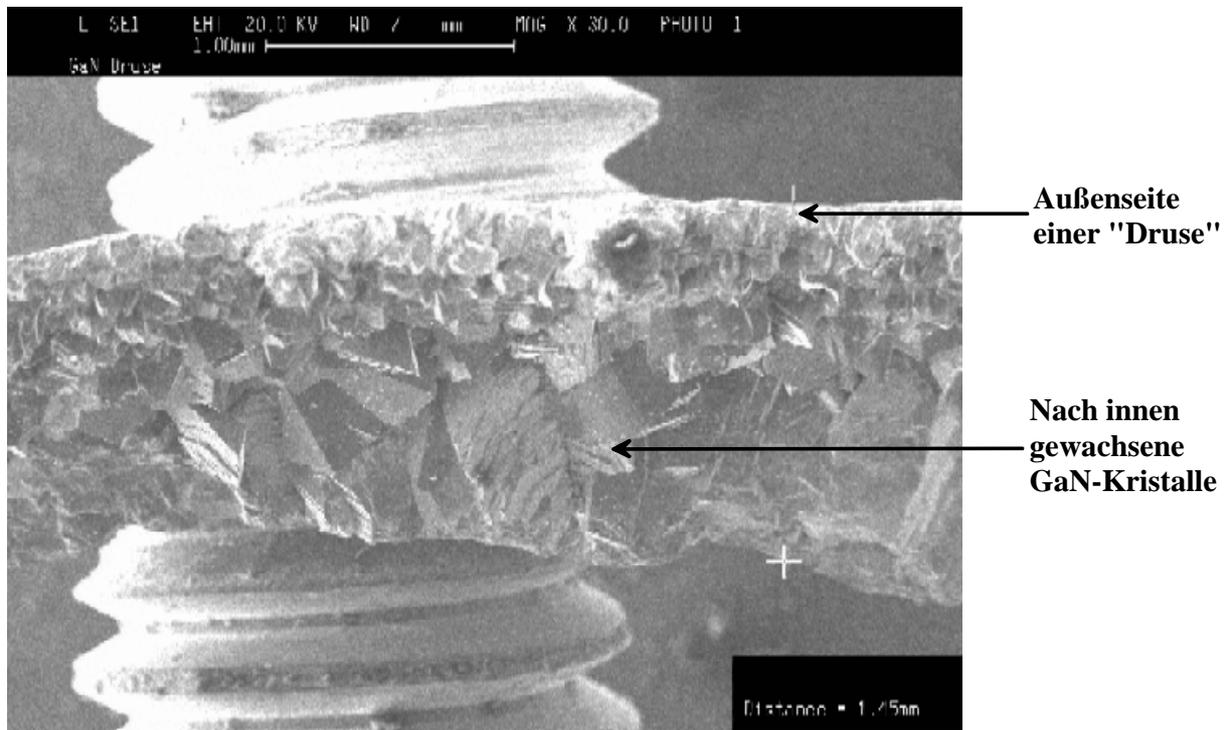


Abb. 2.1.3.d.: REM-Aufnahme eines Bruchstücks einer „Galliumnitridruse“.

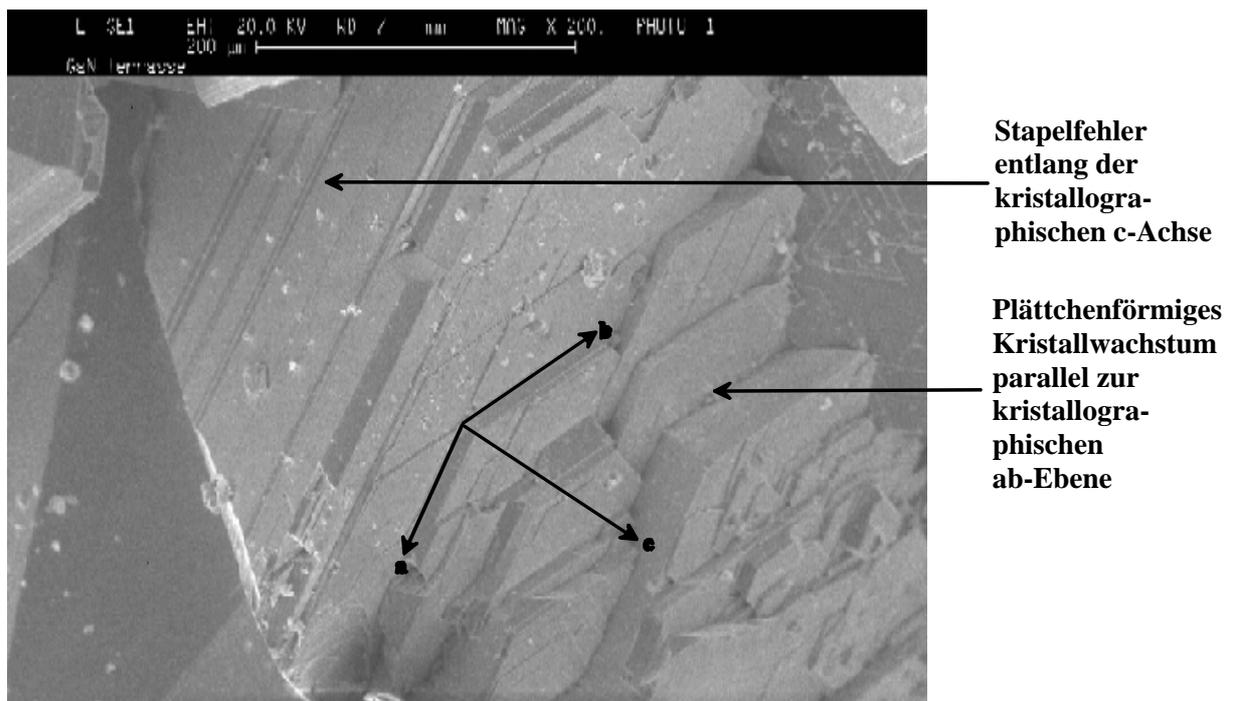


Abb. 2.1.3.e.: REM-Aufnahme von Galliumnitridschichten im Inneren einer „Galliumnitridruse“.

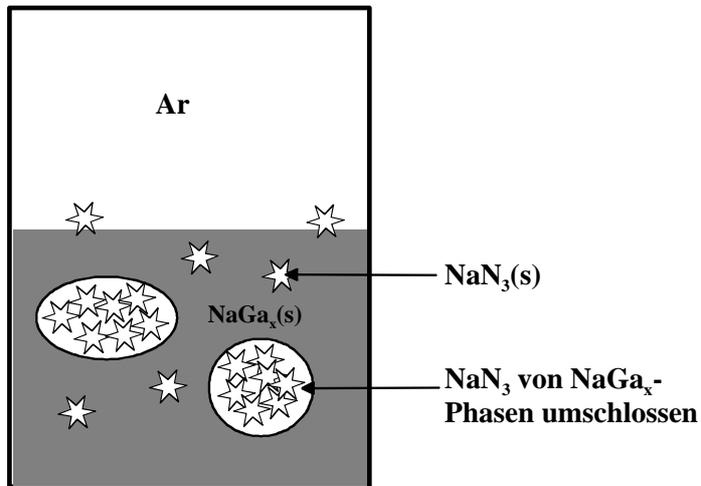


Abb. 2.1.3.f.: Schematische Darstellung eines Ga/Na/NaN₃-Gemenges in einem Schmelzautoklav zwischen 100 °C und 300 °C.

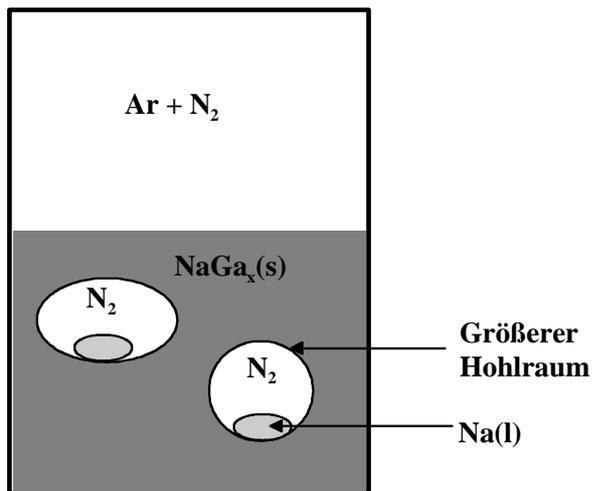


Abb. 2.1.3.g.: Schematische Darstellung eines Ga/Na/NaN₃-Gemenges in einem Schmelzautoklav zwischen 300 °C und 500 °C.

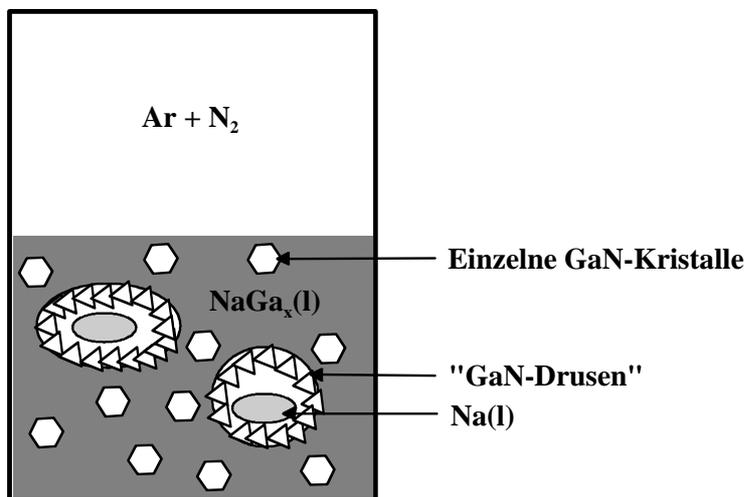


Abb. 2.1.3.h.: Schematische Darstellung eines Ga/Na/NaN₃-Gemenges in einem Schmelzautoklav bei ca. 750 °C.

Auffällig ist, daß die in der Literatur für GaN beschriebenen farblosen hexagonalen Nadeln nicht oder nur sehr vereinzelt zu beobachten sind. Die Mehrzahl der Kristalle wiesen einen unregelmäßigen (Abb. 2.1.3.a.) oder einen hexagonalen, plättchenförmigen Habitus auf (Abbildung 2.1.3.b.).

Darüberhinaus wurden besonders bei Verwendung von Autoklaven großer Bauart Kristallaggregate beobachtet, die in ihrem Erscheinungsbild an Amethystdrusen erinnern. D.h., man findet kugelförmige Objekte mit einer relativ glatten Oberfläche und nach innen gewachsenen, pyramidenförmigen Kristallen (Abb. 2.1.3.d.). Diese nach innen gewachsenen Kristalle weisen häufig starke Verwachsungen auf und erschienen fast ausnahmslos schwarz (Abb. 2.1.3.e.).

Die Abbildungen 2.1.3.f. bis 2.1.3.h. zeigen schematisch einen denkbaren Mechanismus zur Bildung dieser „Drusen“. Es wird davon ausgegangen, daß während des Aufheizens bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C der überwiegende Teil des Galliums (Smp.: ca. 29 °C) und des Natriums (Smp.: ca 100 °C) sich in intermetallische Phasen aus dem binären Ga-Na-System umgesetzt hat. Dabei könnte Natriumazid in kugelförmige Hohlräume eingeschlossen worden sein (Abb. 2.1.3.f.). Wird die Temperatur über den Zersetzungspunkt des Natriumazids erhöht (> 300 °C), zersetzt es sich in Natrium und Stickstoff. Dabei dürfte sich ein großer Stickstoffpartialdruck im Inneren des Hohlraums bilden (Abb. 2.1.3.g.). Wird die Temperatur weiter erhöht, beginnen die intermetallischen Phasen zu schmelzen und das Gallium kann mit dem Stickstoff zu Galliumnitrid reagieren. Die gebildeten Kristalle wachsen dabei bevorzugt in Richtung des Hohlraums (2.1.3.h.).

2.2. Qualitätsbestimmungen an einzelnen Kristallen

2.2.1. EDX-Analysen und REM-Aufnahmen

Beispielhaft wurden einzelne Kristalle mittels EDX und Rasterelektronenmikroskopie näher charakterisiert (siehe Abb. 2.1.3.a.-e.). Alle isolierten Galliumnitridproben zeigen ausschließlich das Vorhandensein von Gallium. Da Stickstoff über EDX nicht detektiert werden kann, ist davon auszugehen, daß es sich um reines Galliumnitrid handelt.

Die unterschiedlichen Farben einzelner GaN-Kristalle lassen sich mit optisch aktiven Defekten wie z.B. Stapelfehlern und die für GaN häufig beschriebenen Stickstofffehlstellen erklären. Wie die REM-Aufnahmen zeigen, sind Defekte während des Kristallwachstums entlang der kristallographischen c-Achse besonders häufig zu beobachten und anhand ihrer unterschiedlichen Reflexionseigenschaften gut zu erkennen.

Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Gitterparameter im hexagonalen Gitter ideal ist ($c/a = 1,633$), unterscheiden sich der Wurtzit- und der Sphalerittyp nur in der Reihenfolge ihrer dicht gepackten Atomebenen: $\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha$ entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung im Wurtzit (Abb. 1.1.a.) und $\alpha\alpha\beta\beta\gamma\alpha\alpha\beta\beta\gamma\alpha\alpha$ entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung im Sphalerit (Abb. 1.1.b.). Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß im Vergleich der Gruppe-III-Nitride die Energiedifferenz zwischen der hexagonalen und der kubischen Modifikation bei GaN am geringsten ist [YEH, 1992]. Es erscheint daher plausibel, einfache Stapelfehler entlang der dicht gepackten Atomebenen als Ursache für die beobachteten Kristalldefekte anzunehmen. Diesen Effekt kennt man auch bei epitaktisch gewachsenem Galliumnitrid und ist z.B. von [TRAMPERT, 1997], [YANG, 1995], [LEUNG, 1997] und [BRANDT, 1995] beschrieben worden.

2.2.2. Photolumineszenzspektroskopie

Zur Qualitätsbestimmung einzelner Kristalle wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie die Energie und die Linienbreite der $\mathbf{D}^0\mathbf{X}$ -Resonanz (**D**: Donator gebundenes Exiton; **0**: Neutraler Donator) bestimmt. Die Lage dieser Resonanz ist bei Galliumnitrid durch die Bandlücke von 3,4 eV bestimmt. Daher muß die Anregungsenergie größer sein als die Energiedifferenz der Bandlücke. In den beschriebenen Messungen wird die Photolumineszenz mit der UV-Linie eines HeCd-Lasers (325 nm; 3,81 eV) angeregt. [PAKULA, 1996] gibt als „Referenzwerte“ für

homoepitaktisch gewachsenes Galliumnitrid eine Energie von 3,471 eV mit einer Linienbreite von 1,8 meV an.

Ausgewählte Kristalle wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie zur Bestimmung von Energie und Linienbreite untersucht. Es eignen sich ausschließlich farblose GaN-Proben, da Verfärbungen zu hoher Lichtabsorption führen und sich die Kristalle infolge der Erwärmung und der geringen thermodynamischen Stabilität von GaN zersetzen.

Abbildung 2.2.2.a. zeigt die Spektren zweier Kristalle bei einer Anregungsenergie von 3,81 eV bei 7 K. Für das rot gezeichnete Spektrum ergibt sich die Lage der photolumineszenzspektroskopischen Resonanz bei 3,4722 eV mit einer Linienbreite von 3,5 meV. Diese Werte sind vergleichbar mit denen auf Saphir heteroepitaktisch gewachsenen GaN-Kristallen. Das schwarz gezeichnete Spektrum ergibt für die Resonanz eine Lage von 3,4701 eV mit einer Linienbreite von 1,6 meV. Damit übertreffen die erhaltenen Werte für diesen Kristall noch die „Referenzwerte“ nach [PAKULA, 1996].

Für die gute Qualität einzelner Kristalle spricht auch die erfolgreiche photolumineszenzspektroskopische Bestimmung der Bandlücke bei Raumtemperatur, die hier erstmals durchgeführt wurde. Das Spektrum zeigt neben der sehr starken Resonanz bei etwa 3,4 eV eine schwache gelbe Lumineszenz zwischen ca. 2,0 und 2,1 eV [STEUBE, 1998]. Für weitere Details der Auswertung von Untersuchungen mittels optischer Spektroskopie der hier beschriebenen GaN-Proben und weiteren Proben, die nach anderen Verfahren erhalten wurden, sei auf [STEUBE, 1999], [STEUBE, 1997B] und [STEUBE, 1997C] verwiesen.

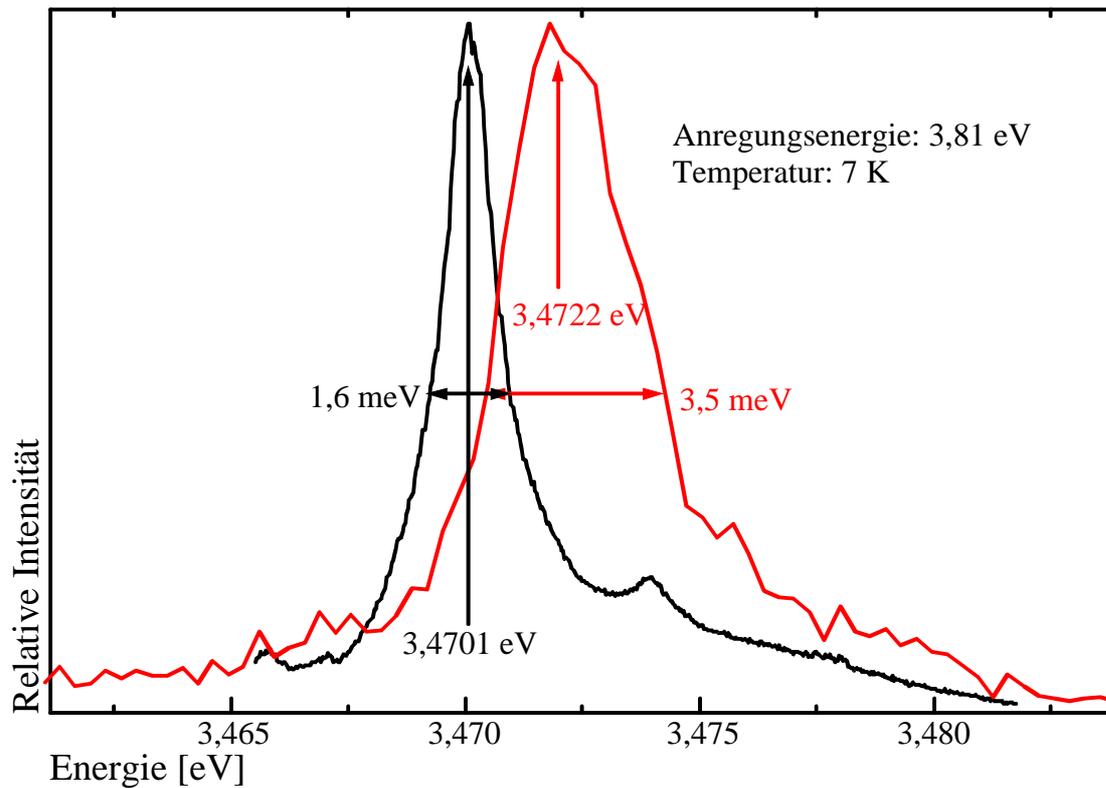


Abb. 2.2.2.a.: Photolumineszenzspektren zweier GaN-Volumenkristalle bei 7 K und einer Anregungsenergie von 3,81 eV.

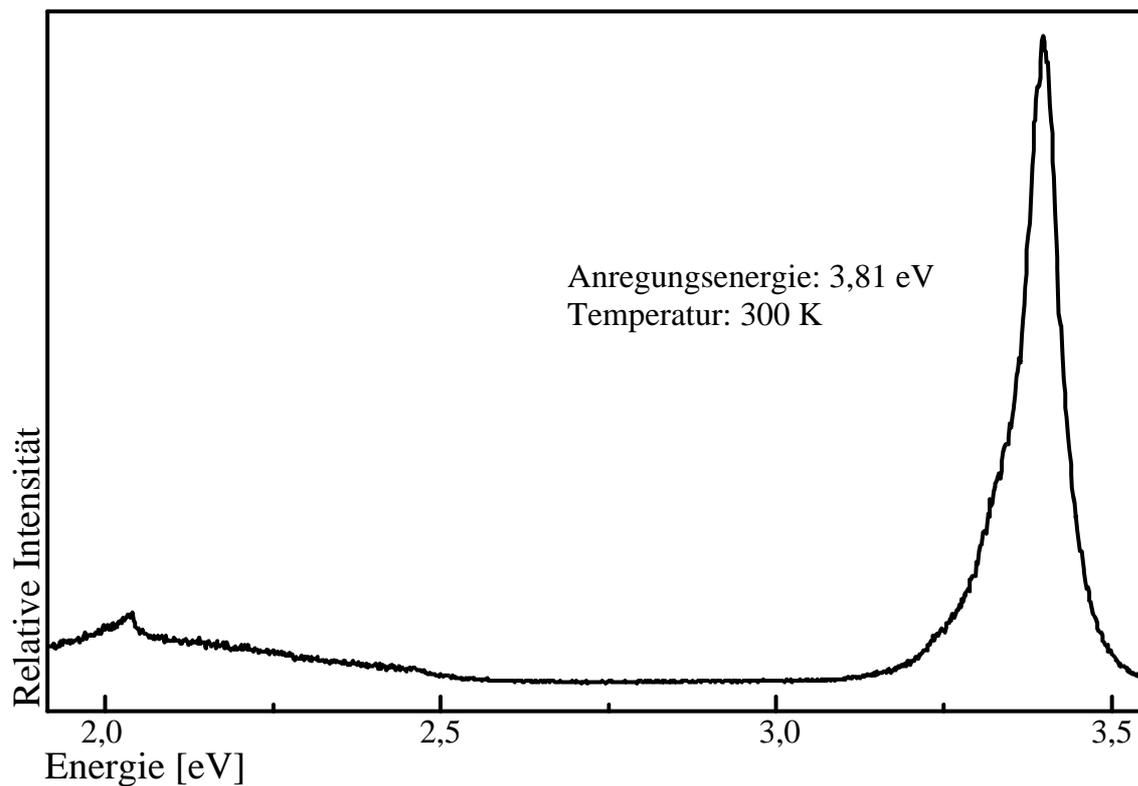


Abb. 2.2.2.b.: Photolumineszenzspektrum eines GaN-Volumenkristalls bei 300 K und einer Anregungsenergie von 3,81 eV.

2.3. Diskussion

Erst bei Temperaturen größer 700 °C scheint eine merkliche Reaktion von im Natrium gelösten Gallium zu Galliumnitrid stattzufinden. Dieses kristallisiert wahrscheinlich durch eine langsame Reaktion mit N₂ aus der flüssigen Legierung aus.

Als „bestes“ Verfahren hat sich die Umsetzung von Gallium mit Natrium und Natriumazid in kleinen Autoklaven bewährt. Die Verwendung von Autoklaven großer Bauart führt nicht zwangsläufig zu größeren Kristallen, die besonders gut für Untersuchungsmethoden der optischen Spektroskopie oder gar als Substrat für homepitaktische Wachstumsverfahren geeignet wären.

Einige der erhaltenen GaN-Kristalle zeichnen sich durch eine hervorragende Qualität aus. Allerdings zeigt ein Großteil der Kristalle Defekte wie Verfärbungen und Stapelfehler.

Alternative Umsetzungen mit schwereren Alkalimetallen oder die Verwendung von Amidgemengen führt nur zur Bildung von mikrokristallinem GaN. Ohne die Verwendung von Natrium erhält man ebenfalls keine größeren Kristalle. Anscheinend ist es für das Kristallwachstum wichtig, daß Gallium mit Natrium eine Legierung bildet, bevor die Zersetzung des Natriumazids und damit ein Anstieg des Stickstoffdrucks eintritt. Die meisten intermetallischen Phasen im System Na-Ga haben einen Schmelzpunkt, der deutlich über der Zersetzungstemperatur von NaN₃ (300 °C) liegt. Als höchster Schmelzpunkt wird 556 °C für Ga₈Na₅ angegeben. Über dieser Temperatur liegt laut Phasendiagramm nach [ZABDYR, 1988] nur noch eine homogene flüssige Phase vor.

2001 wurde von [INOUE, 2001] über ein neues Verfahren zur Züchtung von Volumenkristallen unter Verwendung eines *pressure-controlled solution growth* (PCSG-Methode) berichtet. In diesem wird Gallium direkt durch Umsetzung mit Stickstoff bei Temperaturen zwischen 1350 °C bis 1600 °C und bei Drücken um 10.000 bar umgesetzt. Es ähnelt daher der von [GRZEGORY, 1995] vorgestellten Methode. Weiterhin sind Inoue et al. in der Lage, durch Kontrolle und Variation des Drucks die Qualität des erhaltenen GaN zu beeinflussen.

Allerdings belegen die veröffentlichten Photolumineszenzspektren, daß die Qualität des erhaltenen Galliumnitrids nicht einheitlich und mit homoepitaktisch gewachsenem GaN kaum vergleichbar ist. Darüberhinaus ist die Verwendung so großer Drücke und hoher Temperaturen für eine technische Produktion sehr problematisch.

Möglicherweise könnte die Verwendung einer Natriumgalliumschmelze statt reinen Galliums hier die Reaktionsbedingungen drastisch reduzieren. Wie die Photolumineszenzspektren belegen, beeinflußt Natrium die Qualität einzelner GaN-Kristalle nicht. Wenn es gelänge, durch Kontrolle von Druck (kleiner 1000 bar) und Temperatur (kleiner 800 °C) aus Natrium-Gallium-Lösungen gezielt Kristalle zu ziehen, ist es denkbar, daß dieses Verfahren mit den herkömmlichen CVD-Verfahren konkurrieren könnte.

3. Nebenprodukte der Galliumnitridsynthese

3.1. NaGa(NH₂)₂NH

3.1.1. Darstellung und Eigenschaften

Setzt man 0,002 Mol Gallium mit 0,01 Mol Natriumamid und 0,01 Mol Natriumazid bei 450°C in Autoklaven für Salzschnmelzen um, erhält man neben einer Matrix aus überschüssigem Natrium ein gelbes Pulver, das - nach Entfernen des Natriums durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak - weitgehend phasenrein zu sein scheint. Es ist luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an der Luft rasch unter Abgabe von Ammoniak zu nicht weiter charakterisierten grauen und farblosen Produkten.

3.1.2. Röntgenographische Untersuchungen

Einzelne größere Kristallite wurden auf einem CAD 4 Einkristalldiffraktometer untersucht. Alle Kristalle wiesen starke Verwachsungen auf, so daß eine Bestimmung von Metrik und Symmetrie mit anschließender Intensitätsdatensammlung nicht möglich war. Pulveraufnahmen nach dem Guinierverfahren zeigen zum Teil diffuse Reflexe, die sich monoklin indizieren lassen (Tabelle 3.1.2.a.). Die Lage der Reflexe läßt keine Ähnlichkeit mit den bekannten Beugungsmustern von NaGa(NH₂)₄ oder Na₂Ga(NH₂)₅ [NÖCKER, 1991] erkennen.

Tab. 3.1.2.a.: Beobachtete und berechnete Reflexlagen ($\text{CuK}\alpha_1$) von NaGa(NH₂)₂NH.

Nr.	2 $\theta_{\text{obs.}}$	2 $\theta_{\text{ber.}}$	I _{gesch.}	h k l	Nr.	2 $\theta_{\text{obs.}}$	2 $\theta_{\text{ber.}}$	I _{gesch.}	h k l
1	15,92	15,93	vw	1 0 1	9	40,17	40,20	m	1 1 3
2	16,91	16,86	s	0 1 1	10	41,26	41,29	m	4 1 1
3	17,59	17,56	m	1 1 -1	11	43,58	43,53	w	5 0 0
4	26,12	26,08	w	2 1 1	12	44,88	44,88	w	2 1 3
5	27,81	27,82	s	1 2 -1	13	45,99	45,99	s	1 2 3
6	29,53	29,59	s	1 2 1	14	52,72	52,74	vw	6 1 1
7	34,00	33,98	m	2 2 1	15	57,79	57,79	w, d	3 4 0
8	35,78	35,78	vw	3 2 -1	16	61,78	61,77	w, d	0 3 4

Die Gitterparameter, die sich aus der monoklinen Indizierung ergeben, betragen:

$$a = 10,726(4) \text{ \AA}, b = 7,183(3) \text{ \AA}, c = 7,955(6) \text{ \AA}, \beta = 104,45(7)^\circ, V_{\text{EZ}} = 593,50 \text{ \AA}^3.$$

3.1.3. EDX- und CNH-Analysen

Von mehreren gelben Kristallen wurden EDX-Analysen angefertigt. Diese zeigten ausschließlich das Vorhandensein von Natrium und Gallium im Verhältnis 1:1 an.

Tab. 3.1.3.a.: Theoretische und experimentelle N- und H-Gehalte für $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ und $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$

	Gemessene Werte (Mittelwert aus 5 Messungen)	Theoretische Werte für $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$	Theoretische Werte für $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$
N-Gehalt / Gew.-%	29,5	36,4	30,7
H-Gehalt / Gew.-%	3,8	5,1	3,7

Die CNH-Analyse ergibt im Mittel von fünf Messungen einen Wasserstoffgehalt von 3,8 Gew.-% und einen Stickstoffgehalt von 29,5 Gew.-%. Diese Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten für ein $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ überein und unterscheiden sich signifikant von den Werten für $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ (Tabelle 3.1.3.a.).

3.1.4. FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde ein FT-IR-Spektrum aufgenommen und die Wellenzahlen den Werten von $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ [NÖCKER, 1991] in Tabelle 3.1.4.a. gegenübergestellt.

Auffallend sind die Ähnlichkeiten beider Spektren und besonders das Auftreten der Schwingung bei ca. 1430 cm^{-1} . Da diese bei den ternären Amiden des Galliums und des Aluminiums ($\text{NaM}(\text{NH}_2)_4$ und $\text{Na}_2\text{M}(\text{NH}_2)_5$) nicht beobachtet wurden, kann sie als eine charakteristische Schwingung des Imidions interpretiert werden. Unterschiedlich ist das Auftreten einer Schwingung bei 1975 cm^{-1} bei der Aluminiumverbindung und die Anzahl der beobachteten NH_2 -Valenzschwingungen im Bereich größer 3200 cm^{-1} . Dies ist möglicherweise ein Hinweis auf die unterschiedlichen Strukturen beider Verbindungen.

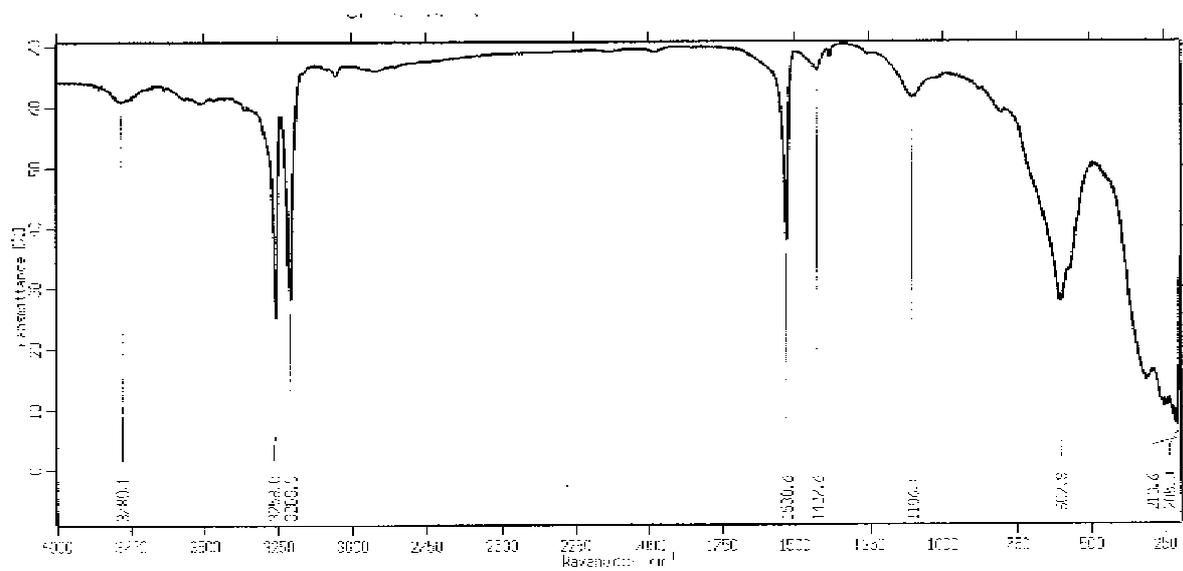


Abb. 3.1.4.a.: FT-IR-Spektrum von $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$.

Tab. 3.1.4.a.: Vergleich von Wellenzahlen, Intensitäten und Zuordnung von $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ mit $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ nach [NÖCKER, 1991].

NaGa(NH ₂) ₂ NH			NaAl(NH ₂) ₂ NH		
ν [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung	ν [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung
573	Sch, st	NH ₂ ⁻ - Librationen und $\nu(\text{Ga-N})$	645	st	NH ₂ ⁻ - Librationen
603	sst		796	st	Librationen und $\nu(\text{Al-N})$
804	Sch, s		960	st	
1106	m	$\delta(\text{NH}_2^-)$	1200	Sch	$\delta(\text{NH}_2^-)$
1428	ss		1440	s	
1531	st	$\delta(\text{NH}_2^-)$	1563	sst	$\delta(\text{NH}_2^-)$
			1975	ss	
3210	st	$\nu_a/\nu_s(\text{NH}_2^-)$ und $\nu(\text{NH}_2^-)$	3221	m	$\nu_a/\nu_s(\text{NH}_2^-)$ und $\nu(\text{NH}_2^-)$
3258	sst		3300	st	
			3373	m	

3.1.5. Diskussion

Mit $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ ist der Nachweis gelungen, daß sich bei Verwendung von Amidschmelzen in der Galliumnitridsynthese intermediär mindestens eine Amid/Imid-Ionen enthaltene Verbindung bildet. Die Kombination aus EDX-Analyse an einzelnen gelben Kristalliten und CNH-Analysen eines als reinphasig angenommenes gelben Pulvers legen die angegebene Zusammensetzung nahe. Das analoge $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ von [NÖCKER, 1991] wurde durch thermischen Abbau von $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ erhalten. Dieses fiel nur röntgenamorph an, so daß ein Vergleich von Reflexlagen und -intensitäten nicht möglich ist. Die Zusammensetzung von $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ wurde durch volumetrische Bestimmung des freigesetzten Ammoniaks ermittelt. Nach DTA-TG-Messungen verläuft die weitere Zersetzung zu Aluminiumnitrid in zwei Stufen:



Auch $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ zersetzt sich bei Temperaturen größer 600 °C unter anderem in Galliumnitrid.

Mit der Verwendung von Amidschmelzen wurde ein neuer Syntheseweg eröffnet, der es vielleicht ermöglicht, diese interessanten Verbindungen durch Optimierung der Versuchsparameter einkristallin zu erhalten und strukturell zu untersuchen.

Es sei darauf hingewiesen, daß sich ähnliche Verbindungen auch bei der Verwendung von Kalium- und Rubidiumamid beobachten ließen. Sie fielen durch die gelbe Farbe auf. Allerdings waren die Präparate augenscheinlich nicht phasenrein, so daß weitere Untersuchungen nicht sinnvoll erschienen.

3.2. Ga₃Ni₂

3.2.1. Einleitung

Bei den beschriebenen Versuchen zur Darstellung (Kapitel V.2.) von Galliumnitrid wurden teilweise metallische silberglänzende Kristalle beobachtet, die sich deutlich von den GaN-Kristallen unterschieden. Ein geeignet erscheinender Kristall wurde isoliert, in ein Markröhrchen mit 0,1 mm Durchmesser überführt und zur Bestimmung von Metrik und Symmetrie auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 vermessen.

3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Ein Vergleich der ermittelten Zellparameter mit Literaturdaten legte nahe, daß es sich um Ga₃Ni₂ handelt [YVON, 1979]. Da von dieser Verbindung bisher nur eine Strukturbestimmung mittels Debye-Scherrer-Aufnahme vorlag, wurde für eine Strukturverfeinerung eine Sammlung von Intensitätsdaten vorgenommen. In Tabelle 3.2.2.a. finden sich meßtechnische und kristallographische Daten, während Lageparameter und Parameter isotroper und anisotroper thermischer Auslenkung in Tabelle 3.2.2.b. aufgelistet sind.

Tab. 3.2.2.a.: Meßtechnische und kristallographische Daten von Ga₃Ni₂

Diffraktometer	CAD 4
Absorptionskorrektur	Empirisch (Psi-Scan)
Strahlung	AgK α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße	0,1 x 0,1 x 0,1 mm ³
1/ μ	0,0489
Extinktionskoeffizient	0,82(3)
h, k, l	+/- 9, +/- 9, +/- 11
$\theta_{\min.} / \theta_{\max.}$	3,29 ° / 39,96 °
Gitterparameter	a = 4,052(1) Å, c = 4,886(1) Å
Volumen	69,47(3) Å ³
Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte	7,81 g/cm ⁻³
Raumgruppe	P3m1 (Nr. 164)
Anzahl der Variablen	10
Anzahl der Reflexe	3520
Davon F _o ² (in der asymmetrischen Einheit)	370
Davon F _o ² > 2 σ F _o ² (in der asymmetrischen Einheit)	368
R _{intern}	5,35 %
R ₁ / R ₁ (F _o ² > 2 σ F _o ²)	1,40 % / 1,40 %
wR ₂ / wR ₂ (F _o ² > 2 σ F _o ² ; w=1)	3,38 % / 3,38 %
Goof	1,161
min./max. Restelektronendichte	- 1,09 / + 1,32 / e/Å ³

Tab. 3.2.2.b: Lageparameter sowie Parameter isotroper und anisotroper thermischer Auslenkung von Ga_3Ni_2 ; $U_{iso,ij}$ [10^3 \AA^2]; $U_{12} = U_{13} = 0$; $U_{23} = 1/2 U_{11}$

Lage	Atom	x	y	z	U_{iso}	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}
1a	Ga(1)	0	0	0	6,41(5)	4,43(5)	10,4(1)
2d	Ga(2)	1/3	2/3	0,63997(3)	6,06(4)	7,76(5)	2,67(6)
2d	Ni	1/3	2/3	0,14130(4)	4,81(4)	5,53(5)	3,36(6)

3.2.3. Strukturbeschreibung

Ga_3Ni_2 kristallisiert im Al_3Ni_2 -Typ [LU, 1966], der als Defektvariante des CsCl-Typs aufgefaßt werden kann (Abb. 3.2.3.a.). In diesem bildet Ga ein leicht verzerrtes, primitives Gitter, in dem zwei Drittel aller kubischen Lücken mit Ni geordnet aufgefüllt werden. Jede dritte Lücke bleibt unbesetzt. Nickel ist von einem Kubus aus Galliumatomen umgeben (Abb. 3.2.3.b.). Bedingt durch die leichte Verzerrung der Ga-Teilstruktur sind die Ga-Ni-Abstände nicht äquidistant wie im hochsymmetrischen CsCl, sondern geringfügig unterschiedlich. Durch die Leerstellen ergeben sich für Ga(1) und Ga(2) Koordinationspolyeder, die unvollständige Kuben als Koordinationssphären darstellen. Bei Ga(1) fehlen zwei Ni-Atome in der ersten Koordinationssphäre, und es resultiert ein stark verzerrtes Oktaeder, in dem alle Ni-Ga(1)-Abstände gleich groß sind (Abb. 3.2.3.c.). Bei Ga(2) fehlen drei Ni-Atome in der ersten Koordinationssphäre, und es resultiert eine trigonale Bipyramide, in der Ga(2) deutlich über der trigonal planaren Ebene liegt (Abb. 3.2.3.d.).

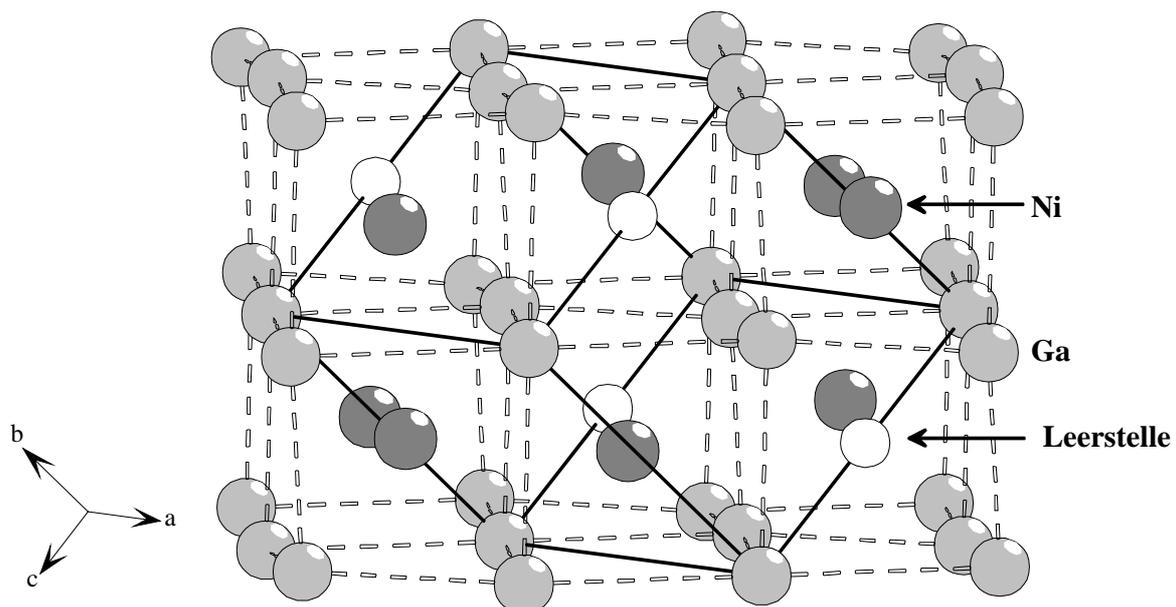


Abb. 3.2.3.a.: Ga_3Ni_2 als CsCl-Defektstruktur. Die gestrichelten Linien deuten ein verzerrt kubisch primitives Gitter an, während die durchgezogenen Linien die trigonale Elementarzelle zeigen.

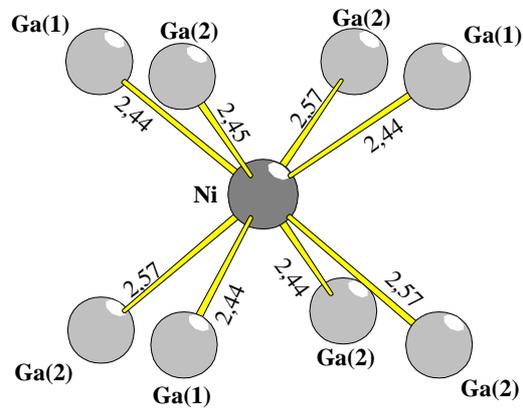


Abb. 3.2.3.b.: Wenig verzerrte kubische Umgebung von Ni durch Ga in Ga_3Ni_2 . Abstände in Å.

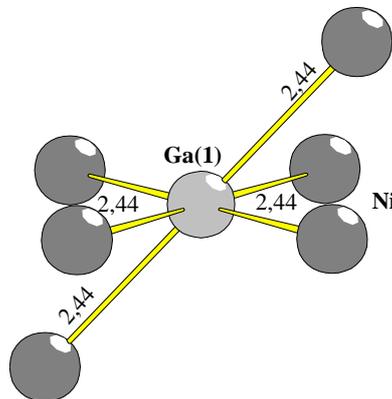


Abb. 3.2.3.c.: Stark verzerrte oktaedrische Umgebung von Ga(1) durch Ni in Ga_3Ni_2 . Abstände in Å.

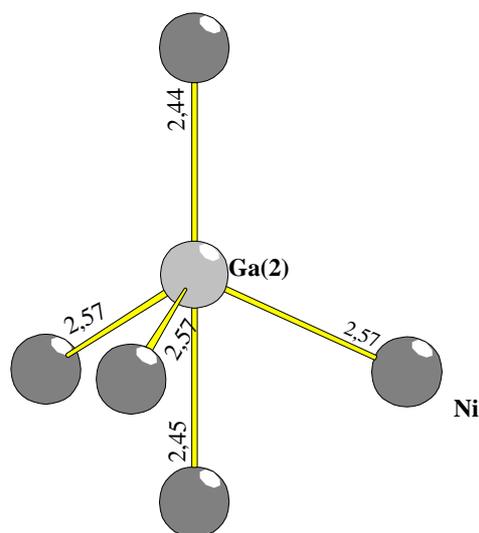


Abb. 3.2.3.d.: Trigonal bipyramidale Umgebung von Ga(2) durch Ni in Ga_3Ni_2 . Abstände in Å.

Tab. 3.2.3.a.: Ausgewählte Abstände ($< 3 \text{ \AA}$) und Winkel in Ga_3Ni_2 .

Abstände [\AA]			Winkel [$^\circ$]	
Ga(1) -	Ni	6 x 2,4392(6)	Ni-Ga(1)-Ni	6 x 67,677(6)
	Ga(2)	6 x 2,9270(5)		6 x 112,323(6)
				3 x 180
Ga(2) -	Ni	1 x 2,4365(5)	Ni-Ga(2)-Ni	3 x 65,447(9)
		1 x 2,4495(5)		3 x 103,94(1)
		3 x 2,5720(5)		3 x 114,553(9)
	Ga(1)	3 x 2,7099(5)		1 x 180
Ni -	Ga(1)	3 x 2,4365(5)	Ga-Ni-Ga	3 x 65,447(9)
	Ga(2)	1 x 2,4365(5)		6 x 71,424(6)
		1 x 2,4495(5)		3 x 73,558(7)
		3 x 2,5720(5)		3 x 103,95(1)
			3 x 106,442(6)	
				3 x 112,323(6)
				1 x 180

3.2.4. Diskussion

Reaktionen mit metallischem Gallium in Autoklaven bei höheren Temperaturen sind deshalb problematisch, weil Gallium mit vielen Metallen intermetallische Phasen bildet. Leider hat sich bei den Versuchen zur Darstellung von Galliumnitrideinkristallen herausgestellt, daß übliche Tiegelmateriale wie z.B. Korund die Kristallisation behindern. Daher wurde auf die Verwendung von zusätzlichen Tiegeln verzichtet und die mögliche Verunreinigung durch Autoklavmaterial in Kauf genommen. Die beschriebenen und untersuchten GaN-Kristalle waren - wie EDX-Analysen und insbesondere die Photolumineszenzspektren gezeigt haben - frei von Verunreinigungen, so daß ein solches Vorgehen gerechtfertigt erschien.

Schon vor der Strukturbestimmung von Ga_3Ni_2 wurde beobachtet, daß sich die verdünnte Salzsäure, die zum Reinigen der GaN-Proben verwendet wurde, eine blaßgrüne Farbe annimmt. Diese war wahrscheinlich auf hydratisierte Ni^{2+} -Ionen zurückzuführen.

Trotzdem ist es erstaunlich, daß Gallium aus der massiven Autoklavwand genügend Ni herauslöst, um gut kristallisierte intermetallische Phasen zu bilden. Möglicherweise hat die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium und die damit verbundene höhere Reaktivität des Galliums hier einen entscheidenden Einfluß.

Das Phasendiagramm des binären Ga-Ni-Systems [YVON, 1979] ist sehr komplex, und es werden sechs weitere Phasen beschrieben. Ob sich noch weitere Verbindungen aus diesem System in den Reaktionsprodukten zur Darstellung von GaN finden lassen, wurde nicht weiter untersucht.

VI Zusammenfassung

1. Tabellarische Übersichten

Tabellen 1.a. und 1.b. geben einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen von Elementen mit Lithiumnitrid bzw. Natriumamid-Natriumazid-Gemengen. In Tabelle 1.c. sind weitere untersuchte Systeme aufgelistet.

Tab. 1.a.: Umsetzungen mit Lithiumnitrid unter Stickstoff (1 bar).

Element	Verwendete Edukte	Produkte / Bemerkungen	Kapitel / Literatur
U	UH ₃	LiUN ₂ , Li ₂ UN ₂ und weitere Phasen	III.2.
Ru	Metallpulver	keine Reaktion	IV.2.1.
Rh	Metallpulver / Rh(NH ₂) ₃	keine Reaktion	IV.2.1.
Pd	Metallpulver, Pd(NH ₂) ₂	intermetallische Phasen Li-Pd	IV.2.1.
Au		keine Untersuchungen erfolgt, da Bildung von intermetallischen Phasen Li-Au sehr wahrscheinlich	
Ga	Li ₃ Ga-Legierung	Li ₃ GaN ₂	[JUZA, 1948]

Tab. 1.b.: Umsetzungen mit M-MN₃-MNH₂-Gemengen in Autoklaven für Salzschnmelzen.

Element	Verwendete Edukte	Produkte / Bemerkungen	Kapitel / Literatur
U	UH ₃ + MNH ₂ /MN ₃ (M = Na, K, Rb)	UN _{2-x}	III.3.
Ru	Metallpulver + NaNH ₂ /NaN ₃	keine Umsetzung	IV.2.2.
Rh	Metallpulver + NaNH ₂ /NaN ₃	Na ₃ RhH ₆	IV.3.
Pd	Metallpulver + NaNH ₂ /NaN ₃	keine Umsetzung bzw. Bildung einer intermetallische Phase (NaPd ₂ ?)	IV.2.2.
Au	Goldschwamm + NaN ₃ + weitere Komponenten	keine Untersuchungen erfolgt, da Bildung von intermetallischen Phasen Na-Au sehr wahrscheinlich	[WŁODARSKI, 1998] [ZACHWIEJA, 2000]
Ga	Metallsplitter + M/MNH ₂ /MN ₃ (M = Na, K, Rb)	Na/NaN ₃ : α-GaN _{grobkristallin} (700 °C) NaNH ₂ /NaN ₃ : NaGa(NH ₂) ₂ NH (450 °C)	V.2. V.3.1.

Tab. 1.c.: Weitere untersuchte Systeme.

System	Verwendete Edukte	Produkte / Bemerkungen	Kapitel
Ca-U-N	Ca(NH ₂) ₂ , UH ₃	(Ca _{0,75} U _{0,25})N _{0,96}	III.4.
Sr-Au-N	Goldschwamm, Sr bzw. Sr ₂ N	SrAu ₂ , SrAu ₅	IV.4.

2. Umsetzungen mit Lithiumnitrid

Setzt man Li_3N mit UH_3 um, so erhält man in Abhängigkeit von Eduktverhältnissen und Reaktionstemperaturen unterschiedliche Phasen, die zumeist dem System Li-U-N zuzuordnen sind. Es wurde erstmalig ein LiUN_2 (Phase I) dargestellt und anhand von Neutronenbeugungsdaten strukturell geklärt. Es kristallisiert im $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typ (Raumgruppe $I4_1/amd$, $a = 4,386 \text{ \AA}$, $c = 11,038 \text{ \AA}$). In LiUN_2 koppelt U^{5+} unterhalb $T_N = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ antiferromagnetisch und hat halbleitende Eigenschaften ($\Delta E = 0,11 \text{ eV}$).

Das bereits in der Literatur erwähnte Li_2UN_2 (Phase II) konnte reproduziert werden. Allerdings legen die aktuellen Untersuchungen nahe, daß es analog zu Li_2ZrN_2 und nicht analog zu Li_2ThN_2 kristallisiert. Die Gitterparameter der trigonalen Elementarzelle wurden zu $a = 3,422 \text{ \AA}$ und $c = 5,356 \text{ \AA}$ bestimmt. Auf den Unterschied zwischen beiden Strukturen wird ausführlich eingegangen.

Daneben wurden zwei weitere Phasen identifiziert. Die Phase III realisiert wahrscheinlich eine ungeordnete NaCl-Struktur, in der U und Li statistisch fehlgeordnet sind. Der Gitterparameter wird zu $4,89 \text{ \AA}$ bestimmt. Eine andere tetragonale Phase IV wurde identifiziert. Eine (vorläufige) Indizierung der beobachteten Röntgenbeugungsreflexe ergibt die Gitterparameter $a = 9,336 \text{ \AA}$ und $c = 9,723 \text{ \AA}$.

Bei Umsetzungen von Lithiumnitrid mit den leichten Platinmetallen bzw. ihren Amiden wird keine Bildung eines ternären Nitrids beobachtet. Die genaue Phasenanalyse im System Li-Pd-N wird durch die Bildung binärer intermetallischer Phasen Li_xPd_y erschwert. Die erhaltenen Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß in den Systemen Li-(Ru,Rh,Pd)-N unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine ternäre Nitridbildung erfolgt.

Das System Li-Au-N wurde nicht untersucht, da anzunehmen ist, daß die Bildung intermetallischer Phasen die erfolgreiche Synthese eines „Lithium-Gold-Nitrids“ verhindert.

Der Vollständigkeit halber sei für das Element Gallium angemerkt, daß im System Li-Ga-N ein Li_3GaN_2 von [JUZA, 1948] nachgewiesen worden ist.

3. Umsetzungen mit Alkalimetall-Alkalimetallamid-Alkalimetallazid-Gemengen

Ähnlich wie bei den Elementen Cr [OSTERMANN, 1992] und Mn [LEINEWEBER, 1999] führten Umsetzungen von Uranhydrid mit MNH_2 - MN_3 -Gemengen ($M = Na, K, Rb$) stets zur Bildung eines binären Nitrids (UN_{2-x}). Trotz vergleichbarer Ionenradien von Ta^{5+} und U^{5+} ließ sich ein zu $NaTaN_2$ analoges $NaUN_2$ unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht erhalten.

Umsetzungen von $NaNH_2$ - NaN_3 -Gemengen mit den leichten Platinmetallen führen bisher nur bei Rhodium zu Bildung eines ternären Produktes. Allerdings handelt es sich nicht um ein Nitrid, sondern um ein Hydrid. Die Struktur von Na_3RhH_6 wurde mittels Röntgenbeugung am Einkristall gelöst und die erhaltenen Daten mit Neutronenbeugungsdaten von [BRONGER, 1991] verglichen. Der Abstandsvergleich M-H / M-D ergibt, daß Rhodium Elektronendichte vom Wasserstoff zu sich herüberzieht. Allerdings vermag es dieses in einem geringeren Maße als z.B. die elektronegativeren Elemente Sauerstoff oder Stickstoff.

Bei Palladium wurde die Bildung einer intermetallischen Phase beobachtet, bei der es sich wahrscheinlich um $NaPd_2$ handelt. Mit Ruthenium wurde keine Reaktion beobachtet.

Auf analoge Umsetzungen mit Gold wurde verzichtet, da davon auszugehen ist, daß die Bildung intermetallischer Phasen mit Gold und Natrium die Bildung ternärer Nitride verhindert.

Umsetzungen in Autoklaven für Salzschnmelzen von Na - NaN_3 -Gemengen mit Gallium führen zur Bildung von grobkristallinem α - GaN . Wie vor allem Experimente mittels der Photolumineszenzspektroskopie zeigen, eignen sich die erhaltenen Kristalle hervorragend für weitere Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von GaN .

Mit der Strukturaufklärung von Ga_3Ni_2 konnte nachgewiesen werden, daß das Gallium bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen Nickel aus dem Autoklavmaterial herauszulösen vermag. Die Nickelverunreinigungen scheinen keinen Einfluß auf die Qualität der GaN -Kristalle zu haben.

Dagegen scheint die Anwesenheit von Amid als Alkalimetallamid die Bildung von GaN -Volumenkristallen zu behindern. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß sich bei niedrigeren Reaktionstemperaturen Intermediate bilden. Ein Reaktionsprodukt besitzt z.B. nach CNH- und EDX-Analysen die Zusammensetzung $NaGa(NH_2)NH$. Dieses zersetzt sich u.a. bei höheren Temperaturen in mikrokristallines GaN .

4. Weitere untersuchte Systeme

Umsetzungen von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit UH_3 im Verhältnis 3:1 führen zur Bildung eines $(\text{Ca}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{N}_{0,96}$. Dieses kristallisiert in einer ungeordneten NaCl-Struktur mit statistischer Fehlordnung der Kationen. Der Gitterparameter wird mit $a = 4,939 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Zusammensetzung ergibt sich aus einer Rietfeldverfeinerung von Neutronenbeugungsdaten.

Versuche zur Darstellung analoger Strontiumverbindungen zu den literaturbekannten Ca_3AuN und Ca_2AuN blieben erfolglos. Umsetzungen von Sr und Au unter Stickstoff zeigten nur die Bildung binärer intermetallischer Phasen im System Sr-Au. Offensichtlich ist der Ionenradius von Strontium im Vergleich zu Calcium zu groß, um analoge Verbindungen zu bilden. Dabei wurde SrAu_5 einkristallin erhalten und es konnte die zuvor anhand von Pulverdaten ermittelte Struktur bestätigt werden.

5. Abschließende Diskussion und Ausblick

Die Darstellung ternärer Nitride mit Alkalimetallen bleibt eine Herausforderung. So gelang es ternäre Nitride nur mit solchen Elementen darzustellen, von denen bereits binäre Nitride bekannt sind (U, Ga). Dagegen zeigten die behandelten Edelmetalle keine Neigung, Verbindungen mit Stickstoff zu bilden. Unter Reaktionsbedingungen, die z.B. bei den schweren Elementen der 5. und 6. Nebengruppe zur Bildung ternärer Nitride führen, belegt vor allem die Synthese von Na_3RhH_6 , daß die Verwendung von Amid-Azid-Gemengen nicht ausschließlich zur Bildung von Nitriden führt.

Die Bildung ternärer Natriumnitridometallate mit Übergangselementen scheint eher die Ausnahme zu sein. Bisher gelang es nur mit den schwereren Elementen der fünften und sechsten Nebengruppe (Nb, Ta, Mo, W) sowie mit Rhenium die Bildung ternärer Nitride des Natriums nachzuweisen. Einige d-Metalle reagieren mit Natriumamid-Natriumazid-Gemengen unter Bildung ihrer binären Nitride. Beispiele hierfür sind Chrom [OSTERMANN, 1992] und Mangan [LEINWEBER, 1999]. Dagegen scheint die überwiegende Mehrheit aller d-Metalle nicht unter diesen Reaktionsbedingungen mit Natriumamid-Natriumazid-Gemengen zu reagieren. Dies gilt z.B. für Zirconium und Hafnium [NIEWA, 1995].

Es sei darauf hingewiesen, daß Amid-Azid-Gemenge quaternäre Systeme sind (A/M/N/H; A = Alkalimetall, M = Übergangsmetall), aus denen sich theoretisch die Elemente, binäre Phasen, Nitride, Hydride oder Nitridhydride in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den individuellen Eigenschaften des betrachteten Übergangsmetalls bilden können. Es bilden sich mit Uran und Gallium binäre Nitride, mit Elementen der 5. und 6. Nebengruppe sowie Rhenium ternäre Nitride, mit Osmium ein Nitridhydrid, mit Rhodium ein ternäres Hydrid und mit Palladium eine binäre intermetallische Phase; bei Ruthenium findet keine Reaktion statt.

Daß man auf dieses quaternäre System im Fall der schwereren Alkalimetalle zurückgreift, liegt daran, daß es bisher nicht gelungen ist, binäre Nitride dieser Elemente darzustellen. Wie die aufgeführten Versuche Darstellung ternärer Nitride mit Lithium zeigen, führt auch der Einsatz von Li_3N in ternären Systemen (z.B. Li_3N und Übergangsmetall) nicht immer zum Erfolg. Es bleibt daher weiterhin zu untersuchen, unter welchen Reaktionsbedingungen sich von welchen Elementen Nitride darstellen lassen bzw. unter welchen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung erfolgt.

VII Anhang

1. Vergleich der Struktur eines $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ mit der eines $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ [STEGEN, 2000]

1.1. Einleitung

Alkalimetallnitridometallate bzw. -oxonitridometallate von Molybdän und Wolfram zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Vielfalt bezüglich ihrer Zusammensetzung und Strukturen aus. Kennzeichen fast aller dieser Verbindungen sind MX_4 -Tetraeder ($M = Mo, W$; $X = O, N$)⁷, die analog zu den Silicaten sowohl in isolierten Einheiten als auch über Spitzenverknüpfungen in zu Ketten, Flächen und Ringen kondensierter Form vorliegen können [OSTERMANN, 1992; NIEWA, 1995, STEGEN, 1999].

In jüngerer Zeit wurden in der Literatur Nitridometallate beschrieben, die neben Nitrid- auch Azidionen enthalten sollen. So wurde in [STEGEN, 2000] über ein $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ berichtet, in dem neben isolierten $[WN_{2,5}O_{1,5}]^{4,5-}$ -Einheiten auch N_3^- -Ionen vorkommen. $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ wurde durch Umsetzung von Wolfram und Wolframtrioxid mit Cäsiumamid im Autoklav für Salzschnmelzen bei $T_{max} = 620$ °C erhalten. Neben $Cs_7[WN_{1,5}O_{2,5}]_2$ [STEGEN, 1999] und $Cs_6[W_2N_4O_3]$ [NIEWA, 1995B] wurden wenige gelbe, transparente Einkristalle erhalten, die sich vom übrigen Produktgemenge isoliert unter der Nickelmembran befanden, mit der der Autoklav abgedichtet wurde.

Weitere Beispiele für Verbindungen, in denen neben Nitrid- auch Azidionen vorkommen, sind $Ba_9N[N_3][MN_4]_2$ ($M = Ta$ [HÖHN, 1993], $M = Nb$ [CLARKE, 1997]). Überraschend waren dabei die hohen Bildungstemperaturen dieser Azidverbindungen. Die Niobverbindung wurde bei 950 °C, die Tantalverbindung bei 750 °C und $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ bei 620 °C erhalten. So hohe Bildungstemperaturen wurden für Azide bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. Daher nahmen die Autoren an, daß sich diese Verbindungen erst beim Abkühlen der Reaktionsgemenge bildeten.

⁷ Einzige bisher bekannte Ausnahme ist Na_5WO_4N [OSTERMANN, 1994], in dessen Struktur isolierte pyramidale $[WO_4N]^{5-}$ -Einheiten vorkommen. In diesen bildet N die Spitze der Pyramide.

Neuere Untersuchungen an $\text{Ca}_{11}\text{N}_8(\text{CN}_2)$, $\text{Ca}_4\text{N}_2(\text{CN}_2)$ [RECKEWEG, 2000] und $\text{Ca}_{4-x}\text{Sr}_x[\text{CN}_2]\text{N}_2$ ($x = 0,80$) [HÖHN, 2000], legen nahe, daß es sich bei den zu CO_2 isosteren Anionen nicht um N_3^- -Ionen, sondern um die thermodynamisch stabileren CN_2^{2-} -Ionen handelt. Die Autoren nahmen an, daß der Kohlenstoff aus carbidischen Verunreinigungen der Erdalkalimetalle stammte. Dies belegt auch die Darstellung eines $\text{K}_5(\text{CN}_2)\text{H}$, das durch die Umsetzung von KNH_2 mit C in Autoklaven für Salzschnmelzen bei $923\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt werden konnte [WEISKE, 2001]. Offenbar reagiert Kohlenstoff in Amidschnmelzen unter Bildung von Carbodiimid/Cyanamidverbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind bei Versuchen zur Darstellung eines Kaliumnitridouranates Einkristalle einer aus Verunreinigungen entstandenen Silicatverbindung erhalten worden. Da die ermittelte Struktur isotyp zu $\text{Cs}_{11}[(\text{WN}_{2,5}\text{O}_{1,5})_2](\text{N}_3)_2$ zu sein scheint, werden beide Verbindungen hier unter Berücksichtigung der CO_2 -isosteren Anionen miteinander verglichen.

1.2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{K}_{11}[(\text{SiO}_4)_2](\text{OCN})_2\text{H}$

Bei Versuchen zur Darstellung eines Kaliumurannitrides durch Umsetzung von Kaliumamid mit Uranhydrid im Verhältnis 10:1 in einem Autoklav für Salzschnmelzen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ fallen nach Entfernen des überschüssigen Alkalimetalls durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak neben einem schwarzen mikrokristallinen Pulver auch große, gelbe, transparente, plättchenförmige Kristalle an. Das schwarze Pulver wurde röntgenographisch als UN_{2-x} identifiziert. Eine EDX-Analyse eines gelben Kristalls zeigte Kalium und Silicium im Verhältnis von ca. 5:1 an. Weitere Elemente konnten nicht nachgewiesen werden. Die Kristalle sind sehr luft- bzw. hydrolyseempfindlich.

Da Silicium und Sauerstoff nicht in den Edukten vorkommen, muß diese Verbindung durch Verunreinigungen und deren Reaktion mit dem Kaliumamid entstanden sein. In Frage kommen Glasreste, Schliffett oder Siliconöl. Mit keinem dieser Edukte ließ sich die Verbindung reproduzieren. Umsetzungen von Kaliumamid mit Glas, Siliciumdioxid, Schliffett und Siliconöl führten zu nicht weiter charakterisierten mehrphasigen Produkten.

1.3. Röntgenographische Untersuchungen

Ein geeignet erscheinender Kristall wurde isoliert, in ein Markröhrchen mit 0,2 mm Durchmesser überführt und auf einem Diffraktometer CAD 4 zur Bestimmung von Metrik und Symmetrie vermessen. Die Metrik wurde als monoklin bestimmt, und die Auslöschungsbedingungen legten eine C-Zentrierung nahe. Die Strukturlösung wurde in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) vorgenommen. Allerdings war der interne R-Wert mit 17,4 % sehr groß. Weitere meßtechnische und kristallographische Daten sind in Tabelle 1.3.a., Lageparameter und Parameter isotroper Auslenkung sind in Tabelle 1.3.b., und die Lageparameter anisotroper thermischer Auslenkung sind in Tabelle 1.3.d. aufgelistet.

Die ermittelte Zusammensetzung ergibt ein $K_{11}[(SiO_4)_2](XY_2^z)_2$. XY_2^z steht für ein lineares, dreiatomiges Molekülanion unbestimmter Zusammensetzung und Ladung z . In Frage kommen die Ionen CN_2^{2-} , N_3^- , OCN^- und CNO^- . Besetzt man die entsprechenden Atomlagen mit unterschiedlichen Atomen (C, N, O), resultieren keine signifikanten Unterschiede in den Gütefaktoren (Tab. 1.3.b.). Allerdings erscheinen Azid- und Isocyanationen wegen ihrer geringen thermodynamischen Stabilität eher unwahrscheinlich.

Da die Ladungen der $[SiO_4]^{4-}$ -Anionen und der K^+ -Kationen festgelegt sind, ergibt sich für die CO_2 -isosteren Anionen eine durchschnittliche Ladung von $z = -1,5$ pro Molekülanion. Daher müssen entweder zwei unterschiedliche dreiatomige lineare Anionen in der Struktur vorkommen, oder es könnte ein Indiz dafür sein, daß H-Atome in der Struktur vorhanden sind. Diese sollten sich entweder als Protonen in der Nähe zu einem der Anionen befinden (entsprechend z.B. einem $K_{11}[(HSiO_4)(SiO_4)](CN_2)$ oder $K_{11}[(SiO_4)_2](CN_2H)(CN_2)$) oder als Hydridionen in der Nähe eines Kaliumatoms befinden (entsprechend z.B. einem $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$). Betrachtet man die Umgebungen der Anionen, kann kein Hinweis auf die Anwesenheit von Wasserstoff gefunden werden. Insbesondere ein Vergleich der Umgebung des linearen Anions mit der von HCN_2^- in der Struktur von $K(HCN_2)$ [SCHNICK, 1995] macht dies deutlich (Abb. 1.4.d.+e.). Auch die regelmäßige Umgebung um das Silicatanion läßt nicht vermuten, daß ein SiO_4H^{3-} vorliegt. Darüberhinaus erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß in basischen Reaktionsgemengen mit Kaliumamid diese Protonen an einem Silicatanion erhalten bleiben.

Dagegen weist die Umgebung von $K(4)$ eine Lücke im Koordinationspolyeder auf (Abb. 1.4.f.). Die Lücken jeweils zweier $K(4)$ -Atome liegen sich gegenüber und bilden so eine Kavität. Verbindet man zwei $K(4)$ -Atome entlang dieser Lücke in gerader Linie miteinander

und bestimmt den Mittelpunkt dieser Linie, kommt man zur Wyckhoff Lage 2b der Raumgruppe C2/m. Besetzt man diese Position mit Wasserstoff, resultiert ein akzeptabler K(4)-H-Abstand von 2,39 Å. Die Besetzung der weiteren zweizähligen, speziellen Lagen führten mit 1,64 Å (2c-Lage) und 1,78 Å (2d-Lage) zu sehr kurzen K-H-Abständen.

Unter Berücksichtigung der EDX-Analyse (nur K und Si; kein Ca), der thermodynamischen Instabilität von N_3^- und CNO^- und der plausiblen Besetzung der 2b-Lage mit Wasserstoff, erscheint die Zusammensetzung $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ sehr wahrscheinlich.

Tab. 1.3.a.: Meßtechnische und kristallographische Daten

	$K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$	$Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2$	H
Diffraktometer	CAD 4		MACH 3
Absorptionskorrektur	Psi-Scan		keine
Strahlung	AgK α		MoK α
Monochromator	Graphit		Graphit
Kristallgröße	0,1 x 0,2 x 0,02 mm ³	0,12 x 0,12 x 0,05 mm ³	
1/ μ	0,745 mm		0,0424 mm
Extinktionskoeffizient	0,006(5)		-
h, k, l	0/17, -16/+16, -15/+13	-16/0, -16/+16, -14/-14	
$\theta_{min.} / \theta_{max.}$	3,11 ° / 26,96 °		3,31 ° / 29,98 °
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)		C2/m (Nr. 12)
Elementarzellenparameter	a = 10,928(2) Å, b = 10,345(2) Å, c = 9,454(2) Å, β = 117,17(3) °		a = 12,420(2) Å, b = 11,568(2) Å, c = 10,516(2) Å, β = 118,71(3) °
Volumen EZ	950,8(3) Å ³		1325,1(4) Å ³
Formeleinheiten	4		4
Röntgenographische Dichte	2,72 g/cm ⁻³		5,10 g/cm ⁻³
Strukturlösung	SHELXS-86 [SHELDRICK, 1986]		
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [SHELDRICK, 1993]		
Anzahl der Variablen	75		75
Anzahl der Reflexe	4388		4314
Davon F_o^2 (in der asymmetrischen Einheit)	2203		2007
Davon $F_o^2 > 2\sigma F_o^2$ (in der asymmetrischen Einheit)	1412		1262
R_{intern}	19,83 %		9,91 %
$R_1 / R_1 (F_o^2 > 2\sigma F_o^2)$	14,73 % / 11,47 %		13,47 % / 8,76 %
$wR_2 / wR_2 (F_o^2 > 2\sigma F_o^2; w=1)$	29,76 % / 26,89 %		29,11 % / 25,50 %
Goof	1,100		1,135
min./max. Restelektronendichte	-1,88 / + 2,72 e/Å ³		-6,26 / + 4,59

Tab. 1.3.b.: Einige alternative Strukturmodelle, die erhaltenen R_I -Werte ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$) und Bemerkungen zur Verfeinerung von $K_{11}[(SiO_4)_2](CN_{1,5}O_{0,5})_2$.

Zusammensetzung	R_1 [%]	Bemerkungen
$K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$	11,47	
$K_{11}[(SiO_4)_2](CN_2)_2$	11,56	Gesamtladung -1 der Zusammensetzung
$K_{11}[(SiO_4)_2](N_3)_2$	11,59	Gesamtladung +1 der Zusammensetzung
$K_{10}Ca[(SiO_4)_2](CN_2)_2$	11,62	EDX-Analyse zeigt kein Ca an.
$K_{11}[(SiO_4)_2](CO_2)_2$	11,74	Zwischen O, C und N kann nicht unterschieden werden.
$K_{10}[(SiO_4)_2](OCN)_2$	12,56	Freigabe der Besetzungsfaktoren führt zur Überbesetzung der Kaliumpositionen.

Tab. 1.3.c.: Vergleich einiger erhaltener Gütefaktoren ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$) mit den entsprechenden Werten von [Stegen, 1999].

Gütefaktoren ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$) [%]	R ₁	wR ₂	Goof
Cs ₁₁ [(WNO ₃) ₂](CN ₂) ₂ H	8,76	25,50	1,135
Cs ₁₁ [(WN _{2,5} O _{1,5}) ₂](N ₃) ₂ [STEGEN, 1999]	8,84	25,90	1,149

Wegen der vermuteten Isotypie wurde eine neue Strukturverfeinerung an den vorhandenen Daten von Cs₁₁[(WN_{2,5}O_{1,5})₂](N₃)₂ vorgenommen. Dabei wurde angenommen, daß das CO₂-isostere Ion ein CN₂²⁻- oder ein OCN⁻-Ion und daß die Lage 2b der Raumgruppe C2/m mit Wasserstoff besetzt ist. Aus Gründen der Elektroneutralität resultieren die Zusammensetzungen Cs₁₁[(WNO₃)₂](CN₂)₂H (mit [WNO₃]³⁻) bzw. Cs₁₁[(WN₂O₂)₂](OCN)₂H (mit [WN₂O₂]⁴⁻-Einheiten). Da die Zuordnung der Ligandenpositionen um Kohlenstoff und Wolfram zu Sauerstoff und Stickstoff nicht getroffen werden kann, ist die Ladung der WX₄-Tetraeder nicht eindeutig bestimmbar. Vermutlich sind die Nichtmetallagen um Wolfram statistisch besetzt. Diese Annahme stützt sich auf Neutronenbeugungsuntersuchungen an Na₃[WNO₃] [ELDER, 1994], die eine statistische Verteilung ergaben. Der Vergleich der erhaltenen Gütefaktoren mit jenen die in [STEGEN, 2000] veröffentlicht wurden, zeigt eine geringfügige Verbesserung (Tab. 1.3.c.) zu Gunsten des Cs₁₁[(WNO₃)₂](CN₂)₂H-Modells. Meßtechnische und kristallographische Daten sind in Tab. 1.3.a., Lageparameter und Parameter thermischer Auslenkung in Tab. 1.3.d. und Tab. 1.3.e. aufgelistet.

1.4. Strukturbeschreibung von K₁₁[(SiO₄)₂](CNO)₂H und Cs₁₁[(WNO₃)₂](CN₂)₂H

Die Strukturen von K₁₁[(SiO₄)₂](CNO)₂H und Cs₁₁[(WNO₃)₂](CN₂)₂H kristallisieren isotyp in der Raumgruppe C2/m mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 1.4.a. +b.). Die Strukturen werden durch drei unterschiedliche Anionensorten bestimmt, die in einer Matrix aus Kaliumkationen eingebettet sind. Silicium und Wolfram sind nahezu ideal tetraedrisch durch ihre Liganden koordiniert. Die Silicationen bzw. Oxonitridowolframationen sind von acht Alkalimetallatomen umgeben (Abb. 1.3.c.). Die Liganden weisen auf die vier rechteckigen Flächen des Friaufpolyeders. Die Abstände d(K-O_{Silicat}) 2,66 Å - 3,05 Å sind ähnlich jenen im K₄SiO₄ (2,56 Å - 2,94 Å) [BERNET, 1990]. An den Cs-N/O_{Wolfram}-Abständen, wie sie in [STEGEN, 1999] aufgeführt und diskutiert wurden, hat sich kaum etwas geändert. Sie liegen alle in dem aus Literatur über Oxonitridowolframate [NIEWA, 1995; STEGEN 1999] bekannten Bereich (2,92 Å - 3,45 Å).

Tab. 1.3.d.: Lageparameter und Parameter isotroper Auslenkung von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$.
 $U_{iso} [10^3 \text{ \AA}^2]$.

Lage	Atom	x	y	z	$U_{iso} [10^3 \text{ \AA}^2]$
2a	K(1)	0	0	0	41,5(8)
4h	K(2)	0	0,3279(3)	1/2	46,9(6)
4i	K(3)	0,0809(2)	0	0,6948(2)	29,0(4)
4i	K(4)	0,3604(2)	0	0,1344(2)	27,1(4)
8j	K(5)	0,1491(1)	0,2573(1)	0,2483(1)	26,8(3)
4i	Si	0,2409(3)	0	0,4931(3)	36,9(6)
4i	O(1)	0,2495(8)	0	0,3265(8)	42(2)
4i	O(2)	0,6154(9)	0	0,357(1)	46(2)
8j	O(3)	0,1519(6)	0,1282(6)	0,4970(7)	47(1)
4e	C	1/4	1/4	0	15,7(9)
8j	N/O	0,3608(5)	0,2987(6)	0,0856(7)	33(1)
2b	H	0	1/2	0	-

Tab. 1.3.e.: Lageparameter und Parameter isotroper Auslenkung von $Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$.

Lage	Atom	x	y	z	$U_{iso} [10^3 \text{ \AA}^2]$
2a	Cs(1)	0	0	0	45,9(9)
4h	Cs(2)	0	0,324(2)	1/2	47,5(7)
4i	Cs(3)	0,0915(3)	0	0,7045(3)	40,1(6)
4i	Cs(4)	0,3573(3)	0	0,1236(3)	41,2(7)
8j	Cs(5)	0,1458(2)	0,2614(2)	0,2391(2)	37,1(5)
4i	W	0,238(1)	0	0,4818(2)	38,1(5)
4i	O/N(1)	0,247(4)	0	0,314(4)	51(9)
4i	O/N(2)	0,642(2)	0	0,389(3)	52(8)
8j	O/N(3)	0,156(2)	0,125(2)	0,490(2)	42(5)
4e	C	1/4	1/4	0	35(8)
8j	N	0,351(3)	0,288(2)	0,074(3)	46(6)
2b	H	0	1/2	0	-

Tab. 1.3.f.: Parameter anisotroper Auslenkung von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$; U_{ij} [10^3 \AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K(1)	45(1)	18(1)	72(2)	0	37(1)	0
K(2)	44(1)	51(1)	47(1)	0	21,3(9)	0
K(3)	44,4(8)	17,1(7)	17,3(7)	0	7,0(6)	0
K(4)	35,9(7)	18,5(7)	20,2(7)	0	7,0(5)	0
K(5)	30,3(5)	27,9(6)	22,6(5)	-3,7(4)	12,4(4)	-2,5(4)
Si	63(2)	17(1)	16,8(9)	0	6,5(9)	0
O(1)	87(5)	15(2)	18(3)	0	17,0(8)	0
O(2)	82(5)	17(3)	32(3)	0	19(3)	0
O(3)	70(3)	33(3)	28(2)	1,2(6)	12(2)	9(2)
C	25(2)	13(2)	8(2)	-2(2)	7(2)	1(2)
N/O	30(2)	31(3)	28(2)	-1(2)	4(2)	-1(2)
H	-	-	-	-	-	-

Tab. 1.3.g.: Parameter anisotroper Auslenkung von $Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$; U_{ij} [10^3 \AA^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	54(2)	37(2)	50(2)	0	27(2)	0
Cs(2)	44(2)	35(1)	67(2)	0	30(1)	0
Cs(3)	51(2)	34(1)	32(1)	0	17(1)	0
Cs(4)	40(1)	33(1)	38(1)	0	8(1)	0
Cs(5)	37,7(9)	37,5(9)	34,5(8)	-2,1(7)	16,0(7)	-1,8(7)
W	38,3(9)	31,2(8)	41,2(9)	0	16,3(7)	0
O/N(1)	95(28)	31(14)	43(14)	0	47(20)	0
O/N(2)	60(20)	35(16)	71(23)	0	38(20)	0
O/N(3)	34(10)	39(11)	40(11)	-4(9)	7(9)	13(8)
C	38(19)	33(19)	14(13)	-10(12)	-4(13)	10(15)
N	45(14)	34(12)	42(14)	-8(11)	7(12)	-1(11)
H	-	-	-	-	-	-

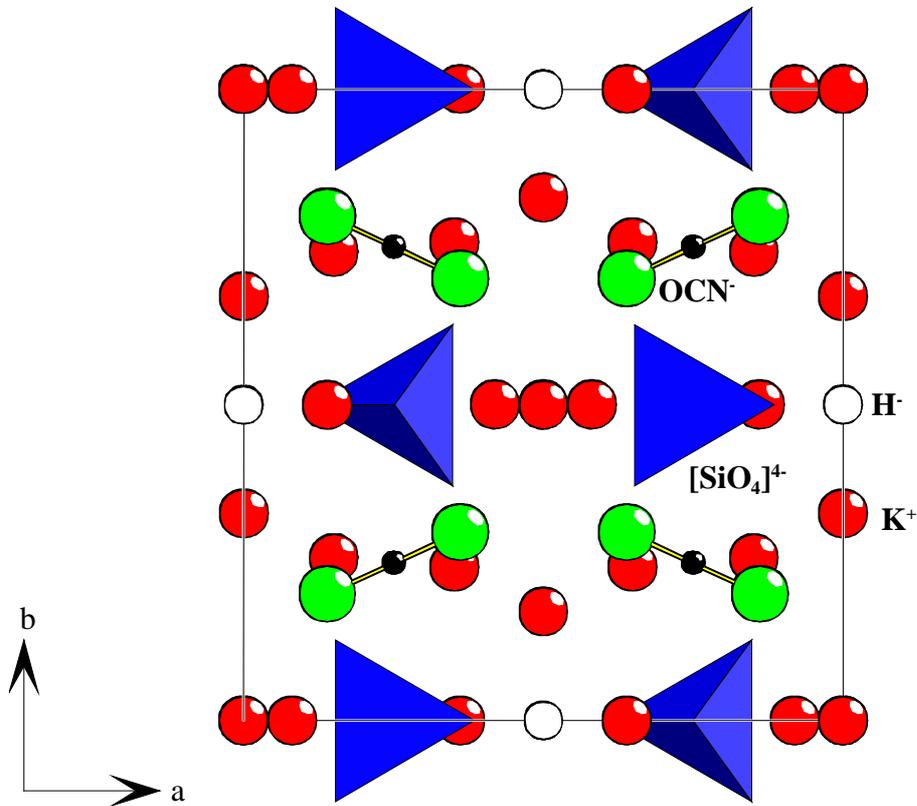


Abb. 1.4.a.: Struktur von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$; Blickrichtung entlang der c -Achse.

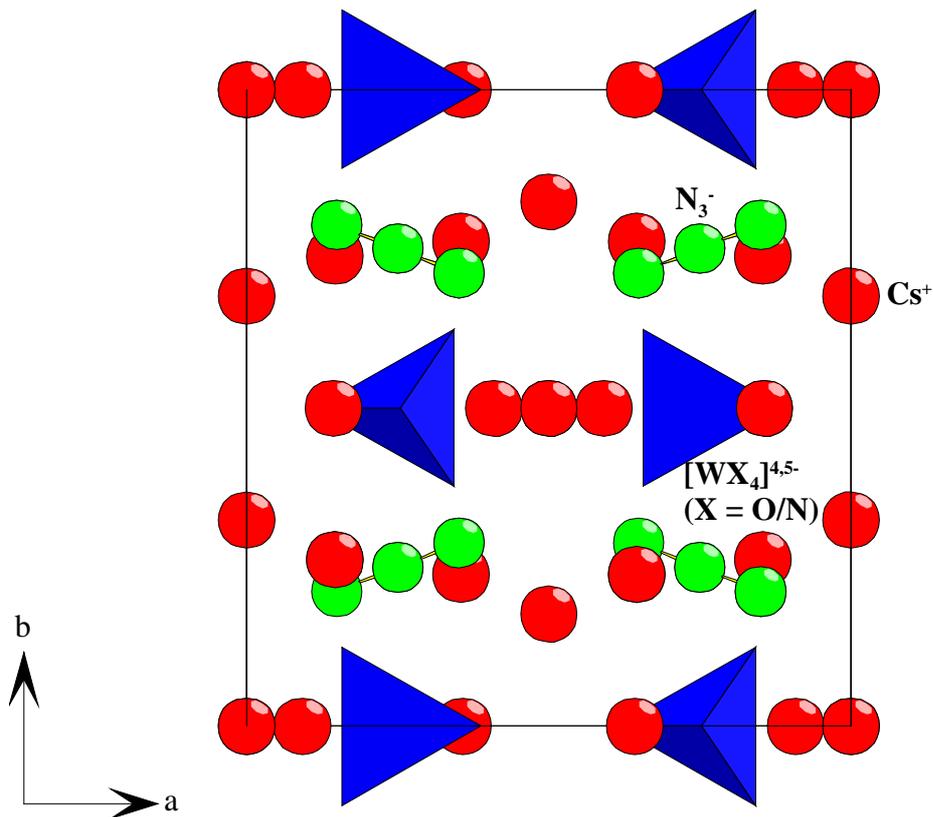


Abb. 1.4.b.: Struktur von $Cs_{11}[(WN_{2.5}O_{1.5})_2](N_3)_2$ [STEGEN, 2000]; Blickrichtung entlang der c -Achse.

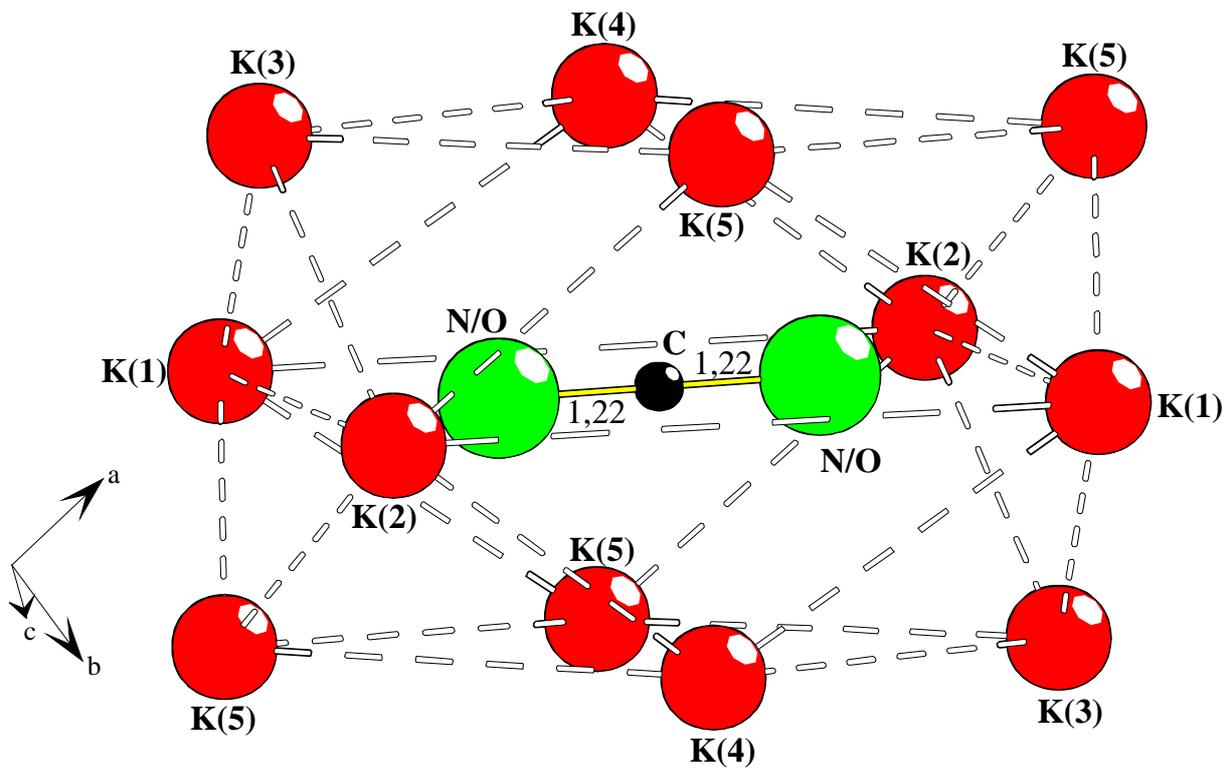


Abb. 1.4.d.: Tetragonal elongierter Kuboktaeder aus K-Atomen um die OCN-Anionen in $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$. Abstände in Å.

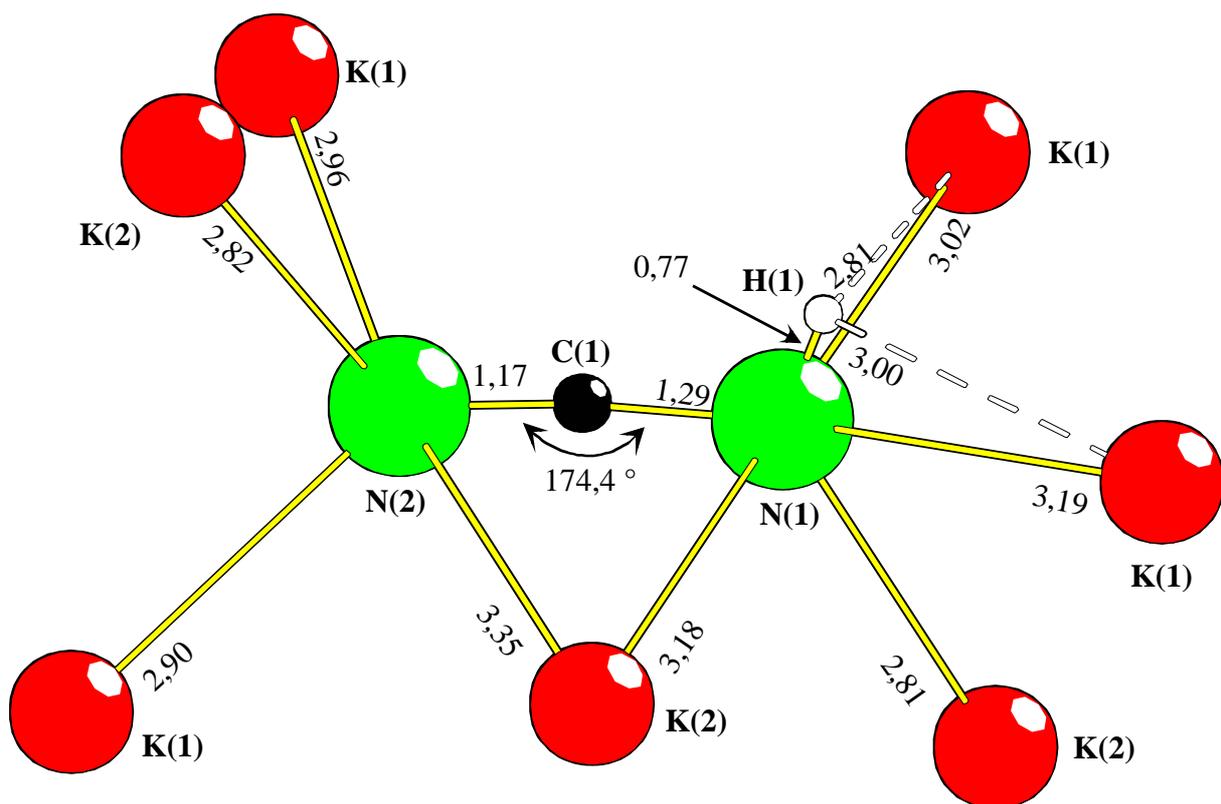


Abb. 1.4.e.: Unregelmäßige Umgebung eines von zwei kristallographisch unterschiedlichen CN_2H -Ionen in $K(CN_2H)$ [SCHNICK, 1995]. Abstände in Å.

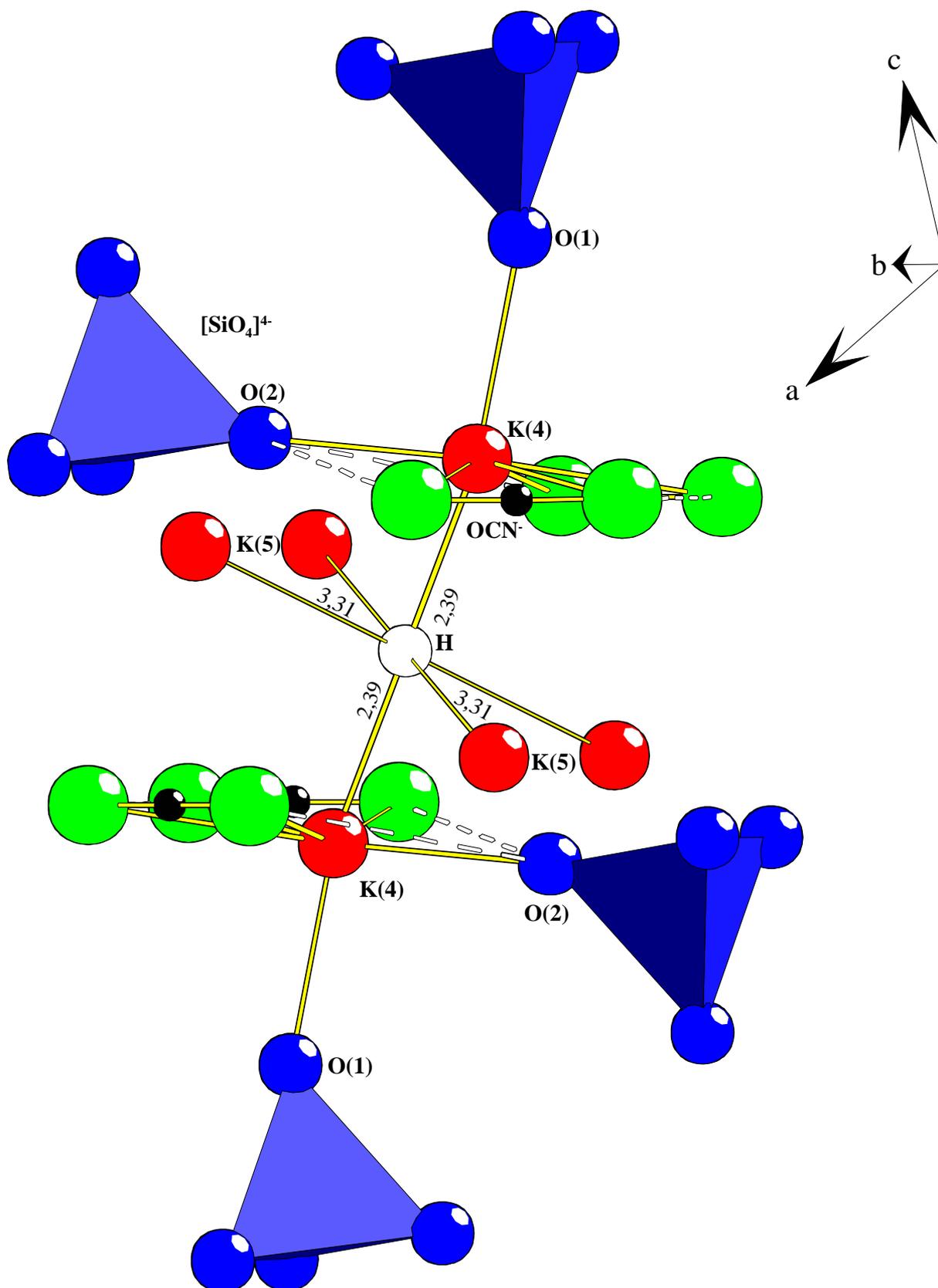


Abb. 1.4.f.: Ausschnitt aus der Struktur von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$. Das Hydridion befindet sich in einem Inversionszentrum und ist verzerrt oktaedrisch durch 4 K(5)- und 2 K(4)-Atome umgeben. Zur Verdeutlichung der Auffüllung der Koordinationssphären um K(4) sind dessen Umgebungen ebenfalls eingezeichnet. K(4) ist in Richtung des O(1) um $0,23 \text{ \AA}$ aus der Ebene, die durch die zwei C-Atome und O(2) gebildet wird, ausgelenkt. Abstände in \AA .

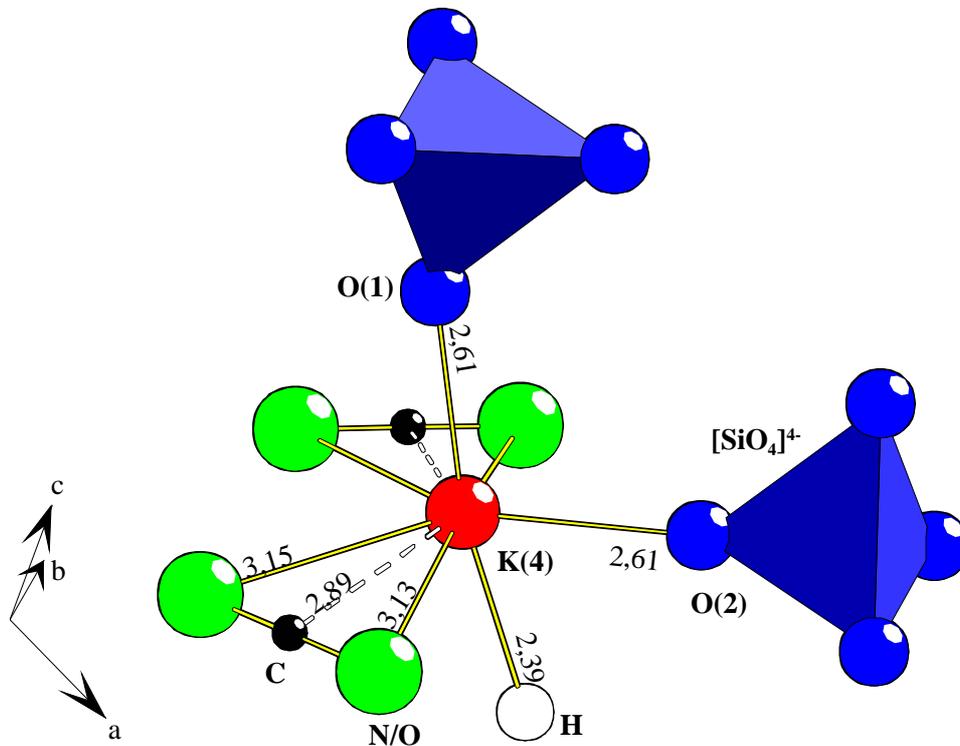


Abb. 1.4.g.: Verzernte, trigonalbipyramidale Umgebung um K(4) durch zwei C-Atome, zwei O-Atome von Silicat und ein Hydridion in $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$. K(4) ist in Richtung O(1) um $0,23 \text{ \AA}$ aus der Ebene ausgelenkt, die durch die zwei C-Atome und O(2) gebildet wird. Abstände in \AA .

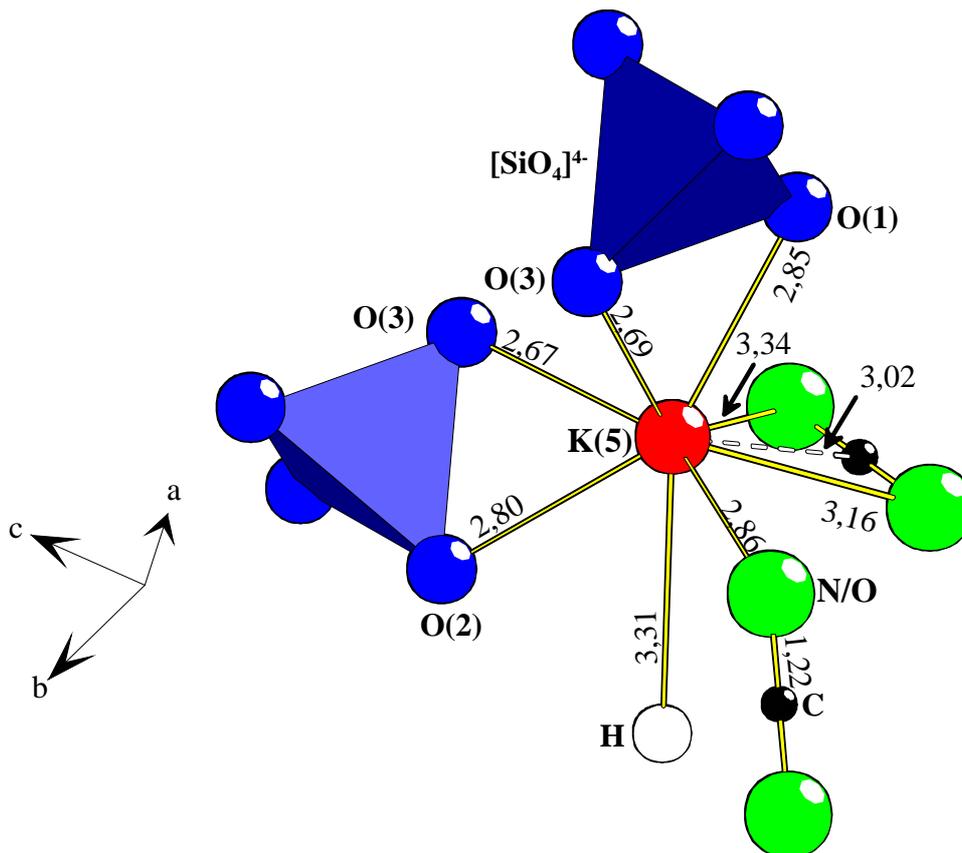


Abb. 1.4.h.: Verzernte, trigonal bipyramidale Umgebung von K(5) durch zwei Silicat-, zwei Cyanat- und ein Hydridion in $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$. Abstände in \AA .

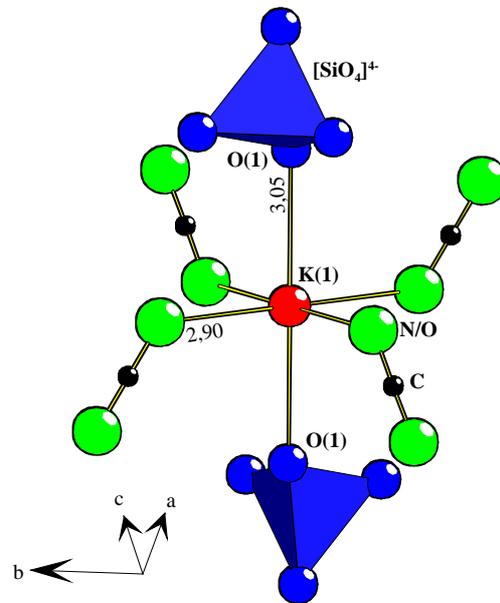


Abb. 1.4.i.: Oktaedrische Umgebung von K(1) durch vier Cyanat- und zwei Silicationen. Abstände in Å.

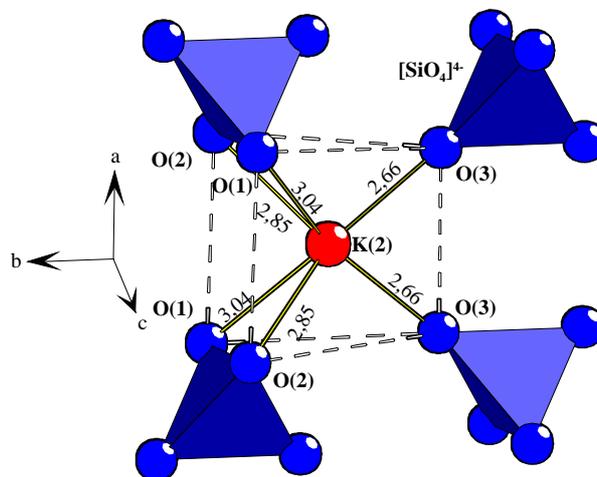


Abb. 1.4.j.: Trigonal prismatische Umgebung von K(2) durch je zwei O(1)-, O(2)- und O(3)-Atome. Abstände in Å.

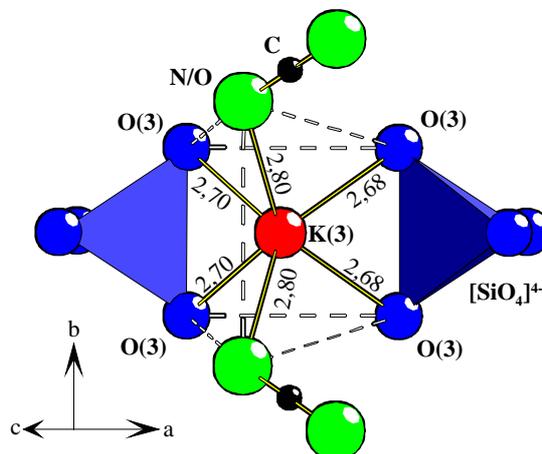


Abb. 1.4.k.: Trigonal prismatische Umgebung von K(2) durch je vier O(3)- und zwei N/O-Atome. Abstände in Å.

Tab. 1.4.a.: Ausgewählte Abstände und Winkel in $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ und $Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$.

$K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$			$Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$		
Winkel [°]					
O-Si-O		1 x 106,5(5) 2 x 108,5(3) 2 x 109,7(3) 1 x 113,7(5)	N/O-W-N/O		1 x 108(1) 2 x 108,1(9) 2 x 110(1) 1 x 112(2)
N/O-C-N/O		1 x 180	N-C-N		1 x 180
Abstände [Å]					
Si -	O(1)	1 x 1,620(8)	W -	N/O(1)	1 x 1,82(4)
	O(2)	1 x 1,563(9)		N/O(2)	1 x 1,82(3)
	O(3)	2 x 1,655(6)		N/O(3)	2 x 1,79(2)
K(1) -	O(2)	2 x 3,045(7)	Cs(1) -	N/O(2)	2 x 3,26(4)
	N/O	4 x 2,8984(4)		N	4 x 3,38(3)
K(2) -	O(1)	2 x 3,042(7)	Cs(2) -	N/O(1)	2 x 3,20(3)
	O(2)	2 x 2,855(7)		N/O(2)	2 x 3,45(3)
	O(3)	2 x 2,658(6)		N/O(3)	2 x 3,04(2)
K(3) -	N/O	2 x 2,799(1)	Cs(3) -	N	2 x 3,21(3)
	O(3)	2 x 2,680(7) 2 x 2,702(6)		N/O(3)	2 x 3,09(2) 2 x 3,12(2)
K(4) -	N/O	2 x 3,1278(6) 2 x 3,149(1)	Cs(4)	N	2 x 3,37(3) 2 x 3,45(3)
	C	2 x 2,8911(9)		C	2 x 3,188(1)
	O(1)	2 x 2,604(8)		N/O(1)	2 x 2,92(4)
	O(2)	2 x 2,614(8)		N/O(2)	2 x 2,92(3)
K(5)	O(1)	1 x 2,845(3)	Cs(5)	N/O(1)	1 x 3,15(2)
	O(2)	1 x 2,800(4)		N/O(2)	1 x 3,23(2)
	O(3)	1 x 2,674(6) 1 x 2,693(6)		N/O(3)	1 x 3,02(2) 1 x 3,03(2)
	C	1 x 3,015(1)		C	1 x 3,338(2)
	N/O	1 x 2,861(1) 1 x 3,161(1) 1 x 3,343(1)		N	1 x 3,26(3) 1 x 3,37(3) 1 x 3,72(3)
C	N/O	2 x 1,2212(4)	C	N	2 x 1,20(3)
H	K(4)	2 x 2,389(1)	H	Cs(4)	2 x 2,654(2)
	K(5)	4 x 3,312(1)		Cs(5)	4 x 3,589(3)

1.5. Diskussion

$K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ kristallisiert isotyp zu $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ [STEGEN, 1999]. Dies ist eine Bestätigung für die von [NIEWA, 1996] erstmals beschriebene strukturelle Ähnlichkeit zwischen Oxosilicaten und den Nitrido- bzw. Oxonitridowolframaten(VI) und – molybdaten(VI). Die Ähnlichkeit beruht auf der vergleichbaren Größe, Ladung und der resultierenden Ladungsdichte der komplexen Anionen. Wie [NIEWA, 1995] und [STEGEN, 1999] gezeigt haben, ist die Ähnlichkeit auch für die in beiden Systemen auftretenden Kondensationsmuster von Tetraedereinheiten gegeben.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Siliciumverbindung legen nahe, daß die Lage 2b der Raumgruppe $C2/m$ mit einem Hydridion besetzt ist. Daß sich in Amidschmelzen Hydride bilden können, belegt vor allem die Darstellung von Na_3RhH_6 (siehe Teil IV dieser Arbeit). Der kleinste K-H-Abstand ist allerdings etwas kürzer als die entsprechenden Abstände im K_3PdD_3 [BRONGER, 1990]. Allerdings sind in komplexen Hydriden die Hydridionen die einzigen und damit strukturbestimmenden Anionen. Man kann annehmen, daß sich die isolierten H^- wegen ihrer Polarisierbarkeit in die hauptsächlich von den $[SiO_4]^{4-}$ - und OCN^- -Einheiten vorgegebene Struktur einfügen.

Die Zusammensetzung $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$ wird aus Gründen der Elektroneutralität und unter der Vermutung, daß sich die thermodynamisch stabilsten Anionen gebildet haben, angenommen.

Die erneute Strukturverfeinerung anhand der Daten, die von *H. Stegen* ermittelt wurden, läßt vermuten, daß im $Cs_{11}[(WN_{2,5}O_{1,5})_2](N_3)_2$ ebenfalls Wasserstoff vorkommt. Berücksichtigt man die neueren Erkenntnisse bezüglich der CO_2 -isosteren Anionen (CN_2^{2-} statt N_3^-) und die Ergebnisse der Auswertung der Daten von $K_{11}[(SiO_4)_2](OCN)_2H$, kann es sich bei der Wolframverbindung um ein $Cs_{11}[(WNO_3)_2](CN_2)_2H$ oder $Cs_{11}[(WN_2O_2)_2](OCN)_2H$ handeln. Mit den entsprechenden Strukturmodellen läßt sich eine geringfügige Verbesserung in den Gütefaktoren der Strukturverfeinerungen erzielen. Allerdings ist eine zweifelsfreie Aussage über die Zusammensetzung nicht möglich. Dies liegt daran, daß eine Zuordnung der Liganden (N oder O) um Wolfram und die Bestimmung der Zusammensetzung des zu CO_2 isosteren Anions (CN_2^{2-} , OCN^-) nicht gelingt.

Dieses sollte mit Neutronenbeugungsexperimenten an deuterierten Präparaten möglich sein, wenn es gelänge, phasenreine D-Verbindungen in ausreichenden Mengen zu synthetisieren.

2. Literaturverzeichnis

- [ANDERSON, 1964] J.C. Anderson, M. Schieber,
J. Phys. Chem. Solids, **25** (1964) 961.
- [ATKINS, 1987] P.W. Atkins,
Physikalische Chemie, **1. Aufl.** (1987).
- [BARBLAN, 1944] F. Barblan, E. Brandenberger,
Helv. chim. Acta, **27** (1944) 88.
- [BARKER, 1974] M.G. Barker, J.C. Alexander
J. C. S. Dalton, (1974) 2166.
- [BENZ, 1970] R. Benz, W.H. Zachariasen,
Acta Crystallogr. B **26** (1970) 823.
- [BERNET, 1990] K. Bernet, R. Hoppe,
Z. Anorg. Allg. Chem., **589** (1990) 129.
- [BLUM, 1969] P.L. Blum, J. Laugier, J.M. Martin,
Compt. Rend. C, **268** (1969) 148.
- [BOCK, 1984] J. Bock,
Dissertation, Universität Dortmund, 1984.
- [BOHGER, 1997] P. Boger,
Dissertation, Universität Dortmund, 1997.
- [BRANDT, 1995] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki,, L. Däweritz, K.-H. Ploog,
Phys. Rev. B **52** (1995), R2253.
- [BROKAMP, 1991] T. Brokamp,
Dissertation, Universität Dortmund, 1991.
- [BRONGER, 1990] W. Bronger, G. Auffermann,
Acta Crystallogr. A, **46** (1990) C 286.
- [BRONGER, 1991A] W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann,
J. Alloys Compds., **176** (1991) 255.
- [BRONGER, 1991B] W. Bronger,
Angew. Chem. **103** (1991) 776.
- [BRUZZONE, 1982] G. Bruzzone, F. Merlo
J. Less-Comm. Met. **85** (1982) 285.
- [BURKE, 1947] J. B. Burke, C. S. Smith
J. Am. Chem. Soc., **69** (1947) 2500.

- [CHASANOV, 1965] M. G. Chasanov, P. A. Nelson, A. D. Tevebaugh
J. Nucl. Mater. **16** (1965) 227.
- [CHAUSHLI, 2000A] A. Chaushli, H. Jacobs, U. Weisser, J. Strähle,
Z. Anorg. Allg. Chem., **626** (2000) 1909.
- [CHAUSHLI, 2000B] A. Chaushli, C. Wickleder, H. Jacobs,
Z. Anorg. Allg. Chem., **626** (2000) 892.
- [CHAUSHLI, 2001] A. Chaushli,
Dissertation, Universität Dortmund, 2001.
- [CHERN, 1992] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo,
J. Solid State Chem. **96** (1992) 415.
- [CLARKE, 1997] S.J. Clarke, F.J. DiSalvo,
J. Solid State Chem. **129** (1997) 144.
- [ELDER, 1994] S.H. Elder, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Hrijac, J.W. Richardson Jr.,
J. Solid State Chem., **611** (1994) 73.
- [FELLER-KNIEPMEIER, 1960] M. Feller-Kniepmeier, T. Heumann,
Z. Metallkd. **51** (1960) 404.
- [FRY, 1923] A. Fry,
Kruppsche Monatshefte 4 (1923) 137,
Stahl und Eisen **43** (1923) 1271.
- [GRZEGORY, 1995] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, S. Krukowski, M. Wroblewski, B. Lucznik, S. Porowski,
J. Phys. Chem. Solids, **56** (1995) 639.
- [GUDAT, 1990] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau,
Z. Naturforsch., **45b** (1990) 4059.
- [GUHA, 1971] J. P. Guha
J. Nucl. Mater. **41** (1971) 187.
- [GUHA, 1972] J. P. Guha
J. Nucl. Mater. **45** (1972) 40.
- [HADENFELD, 1987] O. Hadenfeld, H. Herdejürgen
Z. Anorg. Allg. Chem. **545** (1987) 177.
- [HADENFELD, 1989] O. Hadenfeld, H. Herdejürgen
Z. Anorg. Allg. Chem. **558** (1989) 35.
- [HECKERS, 1997] U. Heckers,
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1997.

- [HECKERS, 2001] U. Heckers, R. Niewa, H. Jacobs
Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001) 1401.
- [HENRY, 1998] P.F. Henry, M.T. Weller,
Angew. Chem., **110** (1998) 3040.
- [HOLLECK, 1967] H. Holleck, F. Thümmeler
Monatsh. Chem. **98** (1967) 133.
- [HOLLECK, 1968A] H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler
J. Nucl. Mater. **28** (1968) 105.
- [HOLLECK, 1968B] H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler
Monatsh. Chem. **99** (1968) 985.
- [HOLLECK, 1969] H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler
J. Nucl. Mater. **32** (1969) 281.
- [HOLLECK, 1970] H. Holleck,
KFK **1011** (1969) 1.
N.S.A. **24** (1970) Nr.3023.
- [HOLLECK, 1972] H. Holleck, T. Ishii,,
Therm Anal. Proc. Intern. Conf. (Davos, Schweiz), **Band 2**, 137.
- [HOLLECK, 1981] H. Holleck, H. Kleykamp
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie **55** C7 69,
Springer Verlag, Berlin, 1981.
- [HOLLEMANN, 1985] A.F. Hollemann,
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
91. -100. Aufl., De Gruyter, Berlin 1985.
- [HOPPE, 1966] R. Hoppe,
Angew. Chem., **78** (1966) 52.
- [HÜTTIG, 1920] G.F. Hüttig,
Z. Anorg. Allg. Chem., **114** (1920) 161.
- [INOUE, 20001] T. Inoue, Y. Seki, O. Oda, S. Kurai, Y. Yamada, T. Taguchi
Phys. stat. sol. (b), **223** (2001) 15.
- [JACOBS, 1982] H. Jacobs, D. Schmidt,
Curr. Top. Mater. Sci., **8** (1982) 379.
- [JACOBS, 1989] H. Jacobs, E. von Pinkowski,
J. Less-Comm. Met., **146** (1989) 147.

- [JACOBS, 1991] H. Jacobs, U. Metzner,
Z. Anorg. Allg. Chem., **597** (1991) 97.
- [JACOBS, 1993] H. Jacobs, B. Hellmann,
J. Alloys Comp., **191** (1993) 51.
- [JACOBS, 1994] H. Jacobs, R. Niewa,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **31** (1994) 105.
- [JÄGER, 1993] J. Jäger, D. Stahl, P.C. Schmidt, R. Kniep,
Angew. Chem., **105** (1993) 738.
- [JAMANE, 1996] H. Jamane, M. Shimada, S.J. Clarke, F.J. DiSalvo,
Solid States Com., **97** (1996) 919.
- [JEITSCHKO, 1977] W. Jeitschko, K. Yvon, E. Parthé,
J. appl. Cryst. **10** (1977) 73.
- [JOHNSON, 1932] W.C. Johnson, J.B. Parsons, M.C. Crew,
J. Phys. Chem., **36** (1932) 2653.
- [JUZA, 1938] R. Juza, H. Hahn,
Z. Anorg. Allg. Chem. **239** (1938) 282.
- [JUZA, 1948] R. Juza, F. Hund,
Z. Anorg. Allg. Chem. **256** (1948) 13.
- [JUZA, 1953] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon,
Z. Anorg. Allg. Chem. **273** (1953) 48.
- [JUZA, 1961] R. Juza, J. Haug,
Z. Anorg. Allg. Chem. **309** (1961) 276.
- [KEMMLER, 1965] S. Kemmler,
Z. Anorg. Allg. Chem. **338** (1965) 8.
- [KOCKELMANN, 2001] W. Kockelmann
Universität Bonn, private Mitteilung
- [LANGE, 1991] H. Lange, G. Wöttig, G. Winter,
Angew. Chem. **103** (1991) 1606.
- [LARSON, 1994] A. C. Larson, R. B. von Dreele,
Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [LEINWEBER, 1999] A. Leineweber,
Dissertation, Universität Dortmund, 1999.

- [LEUNG, 1997] M. S. H. Leung, R. Klockenbrink, C. Kisielowski, H. Fujii, J. Krüger, G. S. Sudhir, A. Anders, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, *Mater. Res. Soc. Symp.* (1997).
- [LOEBICH, 1977] O. Loebich, C.J. Raub, *J. Less-Comm. Met.* **55** (1977) 67.
- [LOEBICH, 1981] O. Loebich, C.J. Raub *Platinum Metals Rev.*, **25** (1981) 113.
- [LU, 1966] H.-S. Lu, S.-M. Huang, C.-M. Fu, *Chinese Physics*, **22** (1966) 497.
- [MADAR, 1967] R. Madar, L. Gilles, A. Rouault, J.-P. Bouchaud, E. Fruchart, G. Lorthioir, *Compt. Rend.*, **C 264** (1967) 308.
- [MASAKI, 1975] N. Masaki, H. Tagawa, *J. Nucl. Mater.* **57** (1975) 187.
- [MULLEN, 1972] D.J.E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Krist.*, **136** (1972) 48.
- [NAGIB, 1975] M. Nagib, H. Kistrup, H. Jacobs, *ATKE*, **29** (1975) 87.
- [NAKAMURA, 1998] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Konzaki, H. Umamoto, M. Sano, K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2014.
- [NEUMAYER, 1996] D.A. Neumayer, J.G. Ekerdt, *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 9.
- [NIEWA, 1995A] R. Niewa, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1994.
- [NIEWA, 1995B] R. Niewa, H. Jacobs, *J. Alloys Compds.*, **217** (1995) 38.
- [NIEWA, 1998] R. Niewa, G.V. Vajenine, F.J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.* **53 b**, (1998) 63.
- [NIEWA, 2001] R. Niewa, *Private Mitteilung*, 2001.
- [NÖCKER, 1991] B. Nöcker, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1991.

- [OSTERMANN, 1992A] D. Ostermann,
Dissertation, Universität Dortmund, 1992.
- [OSTERMANN, 1992B] D. Ostermann, U. Zachwieja, H. Jacobs,
J. Alloys Compds., **190** (1992) 137.
- [OSTERMANN, 1994] D. Ostermann, H. Jacobs, B. Harbrecht,
Z. Anorg. Allg. Chem., **619** (1994) 535.
- [PAKULA, 1996] K. Pakula, A. Wysmolek, K.P. Korona, J.N. Baranowski, R. Steniewski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski, S. Porowski,
Solid State Com., **97** (1996) 919.
- [PALISAAR, 1971] A. P. Palisaar, R. Juza,
Z. Anorg. Allg. Chem., **384** (1971) 823.
- [PATTERSON, 1966] F.K. Patterson, R. Ward,
Inorganic Chemistry, **5** (1966) 1312.
- [PAULING, 1929] L. Pauling,
Z. Kristallogr., **69** (1929) 415.
- [RABENAU, 1976] A. Rabenau, H. Schulz,
J. Less-Common Met. **50** (1976) 155.
- [RAUCH, 1992] P.E. Rauch, F.J. DiSalvo,
J. Solid State Chem., **100** (1992) 160.
- [RAUCH, 1994] P.E. Rauch, F.J. DiSalvo,
J. Solid State Chem., **110** (1994) 162.
- [RÜDORFF, 1957] W. Rüdorff, W. Menzer,
Z. Anorg. Allg. Chem. **292** (1957) 197.
- [RUNDLE, 1948] R.E. Rundle, N.C. Baenziger, A.S. Wilson, R.A. McDonald
J. Am. Chem. Soc., **70** (1948) 99.
- [SCHNICK, 1993] W. Schnick,
Angew. Chem., **105** (1993) 846.
- [SCHNICK, 1995] W. Schnick, H. Huppert,
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1703.
- [SCHULZ, 1977] H. Schulz, K.H. Thiemann,
Solid State Com., **23** (1977) 815.
- [SHANNON, 1976] R.D. Shannon,
Acta Crystallogr. **A32** (1976) 751.

- [SHELDRIK, 1986] G.M. Sheldrick,
Universität Göttingen, 1986.
- [SHELDRIK, 1993] G.M. Sheldrick,
Universität Göttingen, 1993.
- [STEGEN, 1998] H. Stegen,
Universität Dortmund, private Mitteilung.
- [STEGEN, 1999] H. Stegen,
Dissertation, Universität Dortmund, 1999.
- [STEGEN, 2000] H. Stegen,
Dissertation, Universität Dortmund, 1999.
- [STEUBE, 1997A] M. Steube,
Universität Dortmund, private Mitteilung.
- [STEUBE, 1997B] M. Steube, K. Reimann, D. Fröhlich, S.J. Clarke,
Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 948.
- [STEUBE, 1999] M. Steube,
Dissertation, Universität Dortmund, 1999.
- [STÖCKER, 1966] H.J. Stöcker, A. Naoumidis
Ber. Dtsch. Keram. Ges. **45** (1966) 724.
- [TENTEN, 1991] A. Tenten,
Dissertation, Universität Dortmund, 1991.
- [THIELE, 1967] B. Thiele, K. Brodersen, E. Kruse, B. Holle,
Naturwissenschaften, **54** (1967) 615.
- [TRAMPERT, 1997] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog,
Angew. Chem., **109** (1997) 2202.
- [WEISKE, 2001] A. Weiske, R. Niewa, P. Höhn, R. Kniep, H. Jacobs,
Z. Kristallogr., **216** (2001) 335.
- [WERNER, 1990] P.E. Werner,
Universität Stockholm, 1990.
- [WLODARSKI, 1998] J. Wlodarski,
Dissertation, Universität Dortmund, 1998.
- [VON PINKOWSKI, 1988] E. von Pinkowski,
Dissertation, Universität Dortmund, 1988.
- [YANG, 1995] J. W. Yang, J. N. Kuzina, M. Asif Khan, T. George, M. De Graef,
S. Mahajan,

- Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3759.
- [YEH, 1992] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger,
Phys. Rev B **46** (1992) 10086.
- [YVON, 1979] K. Yvon, P. Feschotte,
J. Less Com. Met. **63** (1979) 15.
- [ZABDYR, 1988] L.A. Zabdyr,
Monatsh. Chem., **119** (1988) 31.
- [ZACHWIEJA, 1993] U. Zachwieja,
Z. Anorg. Allg. Chem., **619** (1993) 1095.
- [ZACHWIEJA, 1996] U. Zachwieja,
J. Alloys Compds. **235** (1996) 12.
- [ZACHWIEJA, 1998] U. Zachwieja,
Universität Dortmund, private Mitteilung.