

Technische Universität München

Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Neue ternäre Nitride - strukturelle und physikalische Eigenschaften

Ein Lanthanoid-Übergangsmetall-Nitrid der Zusammensetzung
 $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$

Lithium-reiche Chalkogenid-Nitride der Zusammensetzung
 Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$)

Daniel Bräunling

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Chr. F. W. Becker

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. R. Niewa (Universität Stuttgart)
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. St. Veprek (i. R.)
3. Univ.-Prof. Dr. Th. Fässler

Die Dissertation wurde eingereicht am 11.01.2010 bei der Technischen Universität München und durch die Fakultät für Chemie am 01.02.2010 angenommen.

Von Luft und Liebe allein kann man bekanntlich nicht leben,
aber es ist ein guter Anfang.

Danksagung

Angefertigt wurde diese Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Niewa am Department Chemie der Technischen Universität München. Ihm möchte ich vorab für die fortwährende Diskussionsbereitschaft, die Anregungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre danken.

Allen anderen Mitarbeitern/-innen unseres Arbeitskreises und des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Th. Fässler danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Diskussionsbereitschaft. Besonderer Dank geht an Herrn Dr. F. Gäbler und Herrn Dipl.-Min. D. Rau für die anregenden Diskussionen, Frau I. Werner für die EDX-Messungen, Herrn S. Soellradl für seine präparativen Arbeiten und die Auszubildenden Matthias Kick, Viviane Jocham, Andreas Auernhammer, Stephanie Ferstl und Bianca Ludwig für die präparative Unterstützung im Labor.

Am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden danke ich Herrn Dr. F. Wagner für die theoretischen Berechnungen zur Struktur und Bindungsanalyse, Frau Dr. G. Auffermann und Frau A. Völzke für die chemischen Analysen sowie Herrn Dr. M. Schmidt für die röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen (XAS).

Herrn Prof. Dr. F. Haarmann am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen und im Besonderen Herrn Dipl.-Chem. O. Pecher am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden danke ich für die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Dateninterpretationen.

Weiterhin ergeht mein Dank an Herrn Dr. A. Senyshyn am FRM II der TU-München in Garching für die Aufnahme der Neutronenbeugungsdaten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Herrn Dr. D. Trots am HASYLAB in Hamburg danke ich für die temperaturabhängige Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten am Elektronenspeicherring DESY.

Zum Abschluss möchte ich meinen Eltern und im Besonderen meiner Frau Katharina danken, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Präparations- und Untersuchungsmethoden	3
2.1 Syntheseapparaturen	3
2.1.1 Vertikales Reaktionsrohr	3
2.1.2 Strömungsreaktor	5
2.1.3 Hochfrequenzofen	5
2.1.4 Lichtbogenofen	6
2.2 DTA-Untersuchungen	6
2.3 EDX-Untersuchungen	8
2.4 Chemische Analyse	8
2.5 SQUID-Messungen	8
2.6 XAS-Messungen	8
2.7 Festkörper-NMR-Spektroskopie	9
2.8 Bandstrukturrechnung	9
2.9 Röntgenbeugung	10
2.9.1 Messungen am Pulver	10
2.9.2 Messungen am Pulver mit Synchrotronstrahlung	10
2.9.3 Messungen am Einkristall	11
2.10 Neutronenbeugung	11
2.11 Verwendete Programme	11
3 Untersuchungen zu Lanthanid-Übergangsmetall-Nitriden	13
3.1 Einleitung	13
3.2 Reaktionsplanung und Synthese der Verbindung $Ce_2[CrN_3]$	14
3.3 Ergebnisse und Diskussion	17
3.3.1 Kristallstrukturverfeinerung am Pulver	17
3.3.2 Strukturdaten und Interpretation	17
3.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	22
3.3.4 Messung der magnetischen Suszeptibilität	25
3.3.5 Berechnung der elektronischen Struktur und Bindungsanalyse	28
3.4 Präparation weiterer Lanthanid-Übergangsmetall-Nitride	31

3.5	Zur Existenz quaternärer Lanthanoid-Nitrid-Halogenide	33
3.6	Zusammenfassung und Ausblick	34
4	Zwei lithium-reiche Nitrid-Chalkogenide der Zusammensetzung $\text{Li}_8\text{E}\text{N}_2$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$)	39
4.1	Einleitung	39
4.2	Reaktionsplanung und Synthese	40
4.3	Ergebnisse und Diskussion	41
4.3.1	Strukturverfeinerung am Pulver	41
4.3.2	Strukturdaten und Interpretation	46
4.3.2.1	Strukturmodell für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2	46
4.3.2.2	Kristallographischer Zusammenhang zu der kubischen Lavesphase MgCu_2	51
4.3.2.3	Neutronenbeugung im Temperaturbereich 3–300 K	55
4.3.2.4	Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung im Temperaturbereich 295–1000 K	62
4.3.3	Festkörper-NMR-Spektroskopie	63
4.4	Exkurs lithium-reiche Nitrid-Pniktide	71
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	72
5	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	75
	Anhang	77
A	Diffraktogramm für CrN nach DTA-Untersuchung	77
B	Diffraktogramm für MoN nach DTA-Untersuchung	79
C	Diffraktogramm nach Umsatz von LaN mit Molybdän	81
D	Rietveld-Verfeinerungen für Li_8SeN_2	83
E	Rietveld-Verfeinerungen für Li_8TeN_2	91
F	Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2	99
G	Thermische Expansion für Li_8SeN_2 (3–900 K) und Li_8TeN_2 (3–1000 K)	103
H	Strukturdaten: Exkurs lithium-reiche Nitrid-Pniktide	107
I	Verwendete Chemikalien	111
J	Definition der Gütewerte aus einer Kristallstrukturbestimmung	113
	Literaturverzeichnis	115
	Index	123

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung vertikales Reaktionsrohr	4
2.2	Schematische Darstellung horizontale Strömungsapparatur	5
2.3	Hochfrequenzofen	6
2.4	Lichtbogenofen	6
2.5	Ofenreihe für Synthesen in quasistationärer Stickstoffatmosphäre	7
2.6	DTA Proben­träger	7
2.7	DSC Proben­träger	7
3.1	Diff­rakto­gramm für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (Röntgenbeugung, Flachbet­träger)	16
3.2	DTA/TG-Messung für CrN bis 1473 K	18
3.3	DTA/TG-Messung für CrN bis 1673 K	19
3.4	Phasendiagramm Chrom — Stickstoff	19
3.5	Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (Röntgenbeugung, Kapillare)	20
3.6	$\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$: Strukturausschnitt I	23
3.7	$\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$: Strukturausschnitt II	23
3.8	$\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$: Zusammenstellung Koordinationsumgebungen I	24
3.9	$\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$: Zusammenstellung Koordinationsumgebungen II	24
3.10	$\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$: Röntgenabsorptionsspektrum	26
3.11	Magnetische Suszeptibilität für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$	27
3.12	Inverse magnetische Suszeptibilität für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$	28
3.13	Zustandsdichte für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$	29
3.14	COHP-Diagramm $\text{Ce} \cdots \text{N}(1)$	30
3.15	COHP-Diagramm $\text{Ce} \cdots \text{N}(2)$	30
3.16	COHP-Diagramm $\text{Ce} \cdots \text{Cr}$	31
3.17	DTA/TG-Messung für MoN	32
3.18	Phasendiagramm Molybdän — Stickstoff	33
3.19	Diff­rakto­gramm nach der Umsetzung von Ce- und Manganmetall mit CeF_4	35
3.20	Diff­rakto­gramm nach der Umsetzung von Ce- und Manganmetall mit CeCl_3	35
4.1	Li_8SeN_2 : DTA-Untersuchungen zur Synthesep­lanung	42
4.2	Li_8TeN_2 : DTA-Untersuchungen zur Synthesep­lanung	43
4.3	Li_8TeN_2 : Homogenes mikrokristallines Pulver	43
4.4	Li_8TeN_2 : Pulverpresslinge	43
4.5	Gekoppelte Rietveld-Verfeinerung für Li_8SeN_2 (Röntgendiff­rakto­gramm)	44
4.6	Gekoppelte Rietveld-Verfeinerung für Li_8SeN_2 (Neutronendif­frakto­gramm)	45

4.7	Gekoppelte Rietveld-Verfeinerung für Li_8TeN_2 (Röntgendiffraktogramm)	45
4.8	Gekoppelte Rietveld-Verfeinerung für Li_8TeN_2 (Neutronendiffraktogramm)	46
4.9	Li_8TeN_2 : Überlegung zur Wahl der Raumgruppe	47
4.10	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Li_8TeN_2 (Tetraedernetzwerk)	52
4.11	Li_8TeN_2 : Blick in die Kristallstruktur	52
4.12	Li_8TeN_2 : Koordinationsumgebung um Stickstoff	53
4.13	Li_8TeN_2 : Koordinationspolyeder für Stickstoff	53
4.14	Li_8TeN_2 : Koordinationsumgebung der Lithium-Ionen	53
4.15	Li_8TeN_2 : Koordinationsumgebung von Tellur	54
4.16	Symmetrieverwandtschaft zu den Laves-Phasen	56
4.17	Zusammenhang Bravais-Gitter kubisch-flächenzentriert und tetragonal-raumzentriert	56
4.18	Geometrischer Zusammenhang zu den Laves-Phasen I	57
4.19	Geometrischer Zusammenhang zu den Laves-Phasen II	57
4.20	Geometrischer Zusammenhang zu den Laves-Phasen III	57
4.21	Li_8SeN_2 : Zellparameter a im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	60
4.22	Li_8TeN_2 : Zellparameter a im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	60
4.23	Li_8SeN_2 : Zellparameter c im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	61
4.24	Li_8TeN_2 : Zellparameter c im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	61
4.25	Li_8SeN_2 : c/a -Verhältnis im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	61
4.26	Li_8TeN_2 : c/a -Verhältnis im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	61
4.27	Li_8SeN_2 : B_{iso} -Werte im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	62
4.28	Li_8TeN_2 : B_{iso} -Werte im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	62
4.29	Li_8TeN_2 : Zellparameter im Temperaturbereich 295–1000 K (Synchrotron)	64
4.30	Li_8TeN_2 : c/a -Verhältnis, relative thermische Expansion im Temperaturbereich 295–1000 K (Synchrotron)	64
4.31	Li_8SeN_2 : Zellparameter im Temperaturbereich 295–900 K (Synchrotron)	65
4.32	Li_8SeN_2 : c/a -Verhältnis, relative thermische Expansion im Temperaturbereich 295–900 K (Synchrotron)	65
4.33	^7Li -NMR-Signale für Li_8SeN_2	68
4.34	^7Li -NMR-Signale für Li_8TeN_2	69
4.35	Li_8TeN_2 : Hypothetische Besetzung der Stickstoff-Tetraederzentren	70
4.36	Li_8TeN_2 : Nächstgelegene Umgebung um die Stickstoff-Tetraederzentren	70
A.1	Diffraktogramm CrN nach DTA	77
B.1	MoN: Diffraktogramm nach DTA/TG-Messung	79
C.1	Röntgenbeugungsdiffraktogramm LaN mit Molybdän	81
D.1	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (3 K, Neutronenbeugungsdaten)	83

D.2	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (50 K, Neutronenbeugungsdaten)	84
D.3	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (100 K, Neutronenbeugungsdaten)	84
D.4	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (150 K, Neutronenbeugungsdaten)	85
D.5	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (200 K, Neutronenbeugungsdaten)	85
D.6	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (250 K, Neutronenbeugungsdaten)	86
D.7	Li_8SeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (300 K, Neutronenbeugungsdaten)	86
E.1	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (3 K, Neutronenbeugungsdaten)	91
E.2	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (50 K, Neutronenbeugungsdaten)	92
E.3	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (100 K, Neutronenbeugungsdaten)	92
E.4	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (150 K, Neutronenbeugungsdaten)	93
E.5	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (200 K, Neutronenbeugungsdaten)	93
E.6	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (250 K, Neutronenbeugungsdaten)	94
E.7	Li_8TeN_2 : Rietfeld-Verfeinerung (300 K, Neutronenbeugungsdaten)	94
G.1	Li_8SeN_2 : Zellparameter a und c im Temperaturbereich 3–900 K (Neutronenbeugung/Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	105
G.2	Li_8SeN_2 : c/a -Verhältnis und Zellvolumen V im Temperaturbereich 3–900 K (Neutronenbeugung/Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	105
G.3	Li_8TeN_2 : Zellparameter a und c im Temperaturbereich 3–1000 K (Neutronenbeugung/Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	106
G.4	Li_8TeN_2 : c/a -Verhältnis und Zellvolumen V im Temperaturbereich 3–1000 K (Neutronenbeugung/Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	106

Tabellenverzeichnis

3.1	Strukturbestimmung und Verfeinerung für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (300 K)	21
3.2	Strukturdaten für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (300 K)	22
3.3	Interatomare Abstände und Winkel $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$	22
3.4	Magnetische Kenngrößen für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$	27
4.1	Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8SeN_2 (300 K)	47
4.2	Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K)	48
4.3	Bindungsabstände für Li_8SeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K)	48
4.4	Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8TeN_2 (300 K)	49
4.5	Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K)	49
4.6	Bindungsabstände für Li_8TeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K)	50
4.7	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 3 – 100 K	58
4.8	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 150 – 250 K	59
4.9	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 300 K	59
4.10	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 3 – 100 K	59
4.11	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 150 – 250 K	60
4.12	Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 300 K	60
4.13	Quantenmechanische Berechnungen zur NMR-Spektroskopie	67
D.1	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 3 K)	87
D.2	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 50 K)	87
D.3	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 100 K)	87
D.4	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 150 K)	88
D.5	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 200 K)	88
D.6	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 250 K)	88
D.7	Li_8SeN_2 : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 300 K)	89

E.1	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 3 K)	95
E.2	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 50 K)	95
E.3	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 100 K)	95
E.4	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 150 K)	96
E.5	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 200 K)	96
E.6	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 250 K)	96
E.7	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 300 K)	97
F.1	Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li ₈ SeN ₂ und Li ₈ TeN ₂ (Neutronenbeugung, 3 K)	99
F.2	Li ₈ SeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 3 K)	100
F.3	Bindungsabstände für Li ₈ SeN ₂ (Neutronenbeugung, 3 K)	100
F.4	Li ₈ TeN ₂ : Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (Neutronenbeugung, 3 K)	100
F.5	Bindungsabstände für Li ₈ TeN ₂ (Neutronenbeugung, 3 K)	101
G.1	Li ₈ SeN ₂ : Zellparameter, <i>c/a</i> -Verhältnis und Volumen im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	103
G.2	Li ₈ SeN ₂ : Zellparameter, <i>c/a</i> -Verhältnis und Volumen im Temperaturbereich 295–900 K (Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	103
G.3	Li ₈ TeN ₂ : Zellparameter, <i>c/a</i> -Verhältnis und Volumen im Temperaturbereich 3–300 K (Neutronenbeugung)	104
G.4	Li ₈ TeN ₂ : Zellparameter, <i>c/a</i> -Verhältnis und Volumen im Temperaturbereich 295–1000 K (Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung)	104
H.1	Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li ₃ <i>E</i> (<i>E</i> = As, Sb, Bi) (293 K)	107
H.2	Strukturdaten für Li ₃ As (293 K)	108
H.3	Strukturdaten für Li ₃ Sb (293 K)	108
H.4	Strukturdaten für Li ₃ Bi (293 K)	108
H.5	Strukturbestimmung und Verfeinerung für „Li ₉ Sb ₂ N“ (293 K)	108
H.6	Strukturdaten für „Li ₉ Sb ₂ N“ (293 K)	109
I.1	Verwendete Chemikalien, Beschaffenheit und Reinheit	111

KAPITEL 1

Einleitung

Mit einem Anteil von ca. 78 Vol.-% bildet molekularer Stickstoff den Hauptbestandteil der Erdatmosphäre. Trotz dieser Tatsache sind viel weniger natürlich vorkommende Nitrid- als Oxid-Mineralien bekannt. Wichtige Gründe hierfür sind die Dreifachbindung im Stickstoff-Molekül (Bindungsenergie N_2 : 946 kJ/mol) und eine ungünstige Elektronenaffinität (2300 kJ/mol für $N \rightarrow N^{3-}$). Exotherme Umsetzungen mit Stickstoff laufen folglich meist kinetisch gehemmt. Temperaturzufuhr begünstigt Reaktionen mit Stickstoff und führt oftmals zu neuen Metall-Nitriden mit interessanten technischen Einsatzmöglichkeiten. Die gebildeten Metall-Nitride sind aufgrund der hohen Bindungsenergie für N_2 wiederum thermodynamisch weniger stabil als beispielsweise die Metall-Oxide (Bindungsenergie O_2 : 499 kJ/mol).

Die Einsatzmöglichkeiten der Metall-Nitride sind vielfältig und sollen an einigen wenigen Beispielen verdeutlicht werden. So zählen Aluminiumnitrid (AlN), Galliumnitrid (GaN) und Indiumnitrid (InN) zu den III-V-Halbleitern und finden aufgrund ihrer großen Bandlücken Anwendung in „*Light Emitting Diodes*“ (LEDs) zur Erzeugung von Licht mit kurzen Wellenlängen. Aus der Gruppe der Nichtoxid-Keramiken sind Titan-Nitrid (TiN) und Bor-Nitrid (BN) aufgrund ihrer mechanischen Härte und Hochtemperaturbeständigkeit bekannt. Titan-Nitrid (TiN) und hexagonales Bor-Nitrid (BN) finden Anwendung zur Oberflächenbeschichtung. Das kubische Bor-Nitrid wird zur Bearbeitung von gehärteten Stählen und zur Herstellung von Schneidscheiben verwendet [1,2].

Besondere Beachtung verdient auch das Lithium-Nitrid (Li_3N), zählt es doch zu den besten Ionenleitern überhaupt ($\sigma = 10^{-3}$ - 10^{-5} S/cm). Das erste Strukturmodell wurde 1935 auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver aufgestellt [3], und später am Einkristall bestätigt [4]. In der Literatur existieren zahlreiche Publikationen zur Untersuchung der Lithium-Ionen-Leitfähigkeit, von denen hier nur einige genannt werden sollen [5–8]. Eine praktische Anwendung für Li_3N , beispielsweise als Elektrolyt in Batterien, konnte bisher aufgrund des niedrigen Zersetzungspotentials (0,45 V) nicht

gefunden werden.

In der Kristallchemie geht es nicht darum, neue innovative Verbindungen anwendungsbereit zu präsentieren, sondern vielmehr eine Struktursystematik zu schaffen, die es ermöglicht, bekannte Strukturen untereinander zu vergleichen sowie kristallchemische Eigenschaften neu synthetisierter Verbindungen vorauszusagen. Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen dabei die chemische Zusammensetzung, chemische Bindung, die Kristallstruktur sowie physikalische Eigenschaften der Verbindungen.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit Lanthanoid-Übergangsmetall-Nitriden der allgemeinen Zusammensetzung Ln_2MN_3 (Ln = Lanthanoid, M = Übergangsmetall). Aufgrund starker kovalenter Bindungsanteile zwischen Übergangsmetall und Stickstoff sind solche Verbindungen auch als Nitrido-Metallate bekannt. Eine bereits gut charakterisierte Verbindung der Zusammensetzung $Ce_2[MnN_3]$ zeigt kurze Übergangsmetall-Stickstoff Abstände (1,87 Å) und ein ungewöhnliches Verhältnis der Oxidationszahlen zwischen Lanthanoid und Übergangsmetall ($Ce_2^{IV}[Mn^IN_3]$) [9–11]. In dieser Arbeit gelingt es erstmals, die Verbindung der Zusammensetzung $Ce_2[CrN_3]$ als mikrokristallines Pulver zu synthetisieren und darauf aufbauend strukturell zu charakterisieren.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit werden zwei lithium-reiche Nitrid-Chalkogenide vorgestellt. Die beiden Verbindungen der Zusammensetzung Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 wurden erstmals 2002 synthetisiert und auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (Zimmertemperatur) strukturell charakterisiert [12]. Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 zeigen strukturelle Gemeinsamkeiten zu einem Nitrid-Halogenid der Zusammensetzung Li_7N_2I [13]. Einige Vertreter aus der Gruppe der Lithium-Nitrid-Halogenide sind bekannt als Lithium-Ionenleiter [14–17]. Für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 ist aus struktureller Sicht eine Mobilität innerhalb der Lithium-Teilstruktur denkbar. In dieser Arbeit werden Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 neu synthetisiert und im Temperaturbereich 3–300 K mit Hilfe von Neutronenbeugungsdaten strukturell charakterisiert. Durch Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen gelingt es erstmals eine Beweglichkeit für die Lithium-Ionen nachzuweisen.

KAPITEL 2

Präparations- und Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel sind alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Syntheseapparaturen beschrieben. Des Weiteren werden die analytischen Methoden und die zur Auswertung verwendete Software kurz vorgestellt.

2.1 Syntheseapparaturen

2.1.1 Vertikales Reaktionsrohr mit quasistationärer Stickstoffatmosphäre

Das Reaktionsrohr besteht aus Quarzglas und wird am oberen Ende mit einem Glaskopf verschlossen. Durch einen Schriffhahn besteht die Möglichkeit, die Apparatur zu evakuieren, respektive Argon oder Stickstoff einzuleiten und mittels eines Blasen Zählers den Durchfluss zu kontrollieren. Außerdem kann im dynamischen Vakuum ausgeheizt werden. Im Inneren des Quarzrohres ist zusätzlich eine Edstahlhülse installiert. Sie dient als Abtrennung zur Quarzglaswand und zur Minimierung auftretender Temperaturgradienten. Das Reaktionsrohr wird vertikal in einem Röhrenofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. In Abbildung 2.1 ist die Reaktionsapparatur dargestellt. Abbildung 2.5 auf Seite 7 zeigt die Ofenreihe mit mehreren Reaktionsrohren in vertikaler Anordnung.

Die Edukte befinden sich in Metalltiegel (Tantal, Wolfram, Niob) im Inneren der Edstahlhülse. Abhängig vom jeweiligen Syntheseweg kann bei einer Maximaltemperatur von 1373 K getempert werden. Über einen BTS-Katalysator (Merck) und Molekularsieb (Roth, 3 Å) werden die Reaktionsgase (Argon, Stickstoff) von geringfügigen Verunreinigungen durch Wasser und Sauerstoff befreit. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle ternären Produkte und die meisten Edukte innerhalb des vertikalen Reaktionsrohres dargestellt. Aufgrund der so realisierten quasistationären Stickstoff-Atmosphäre wird eine geringere Verunreinigung durch Sauerstoff im Vergleich zur Strömungsapparatur beobachtet.

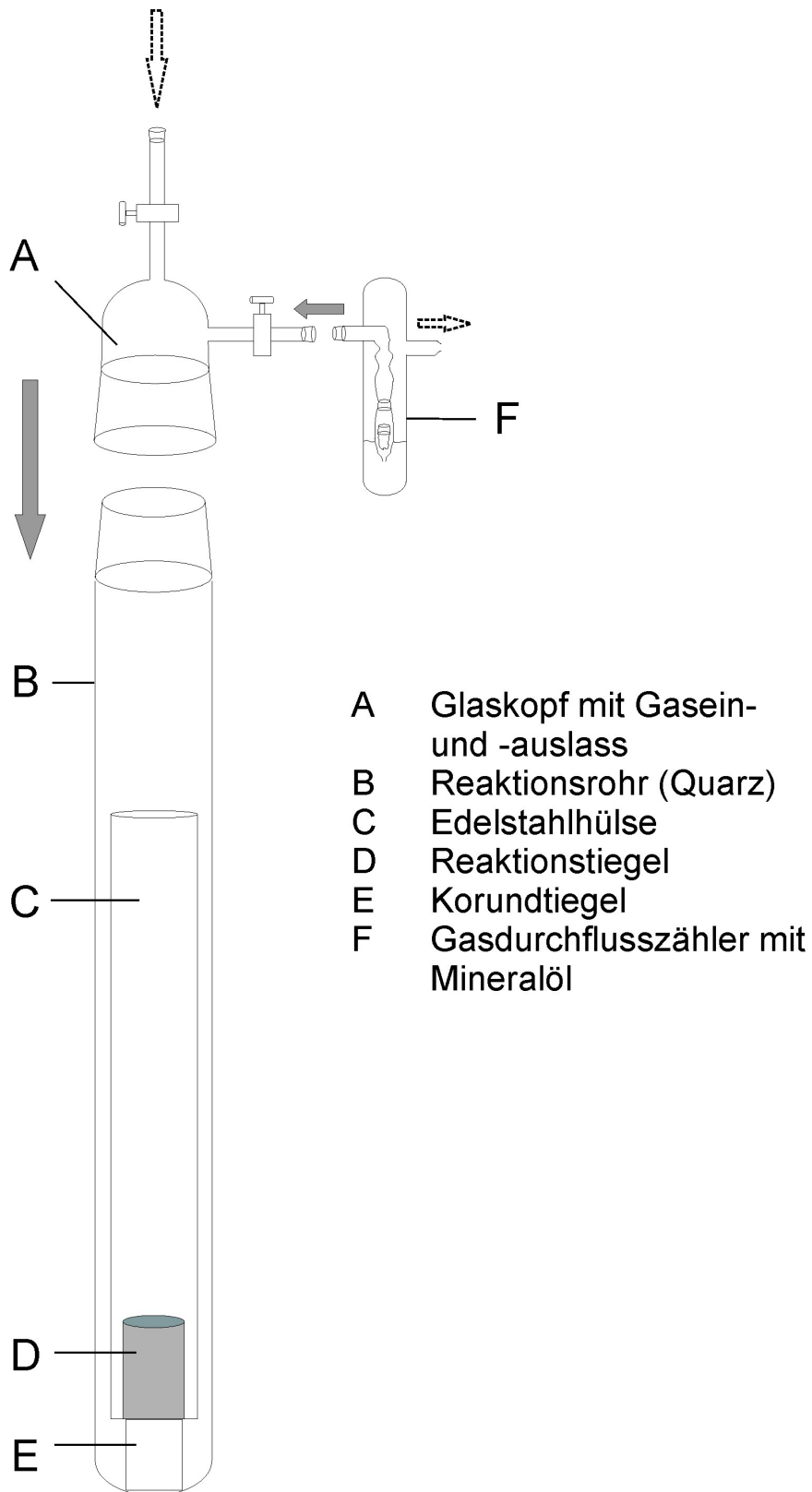


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Reaktionsaufbaus für Synthesen in quasistationärer Stickstoff- oder Argonatmosphäre. Die unterbrochen-gestrichelten Pfeile kennzeichnen den Weg des Gasflusses, die grauen Pfeile führen zur geschlossenen Apparatur. Durch das Mineralöl im Flusszähler wird der Gasfluss sichtbar und kann reguliert werden.

2.1.2 Strömungsreaktor

Abbildung 2.2 zeigt eine Apparatur zur Synthese im Gasstrom. Die horizontale Anordnung des Quarzrohres ermöglicht das direkte Überleiten von Gasen über den Reaktanden durch ein verlängertes Quarzrohr. Ammoniak strömt während des Heizvorgangs direkt über den Reaktanden. Dieser befindet sich in einem Korundschißchen. Erhitzt wird die Probe in einem Klappofen. Abhängig vom jeweiligen Syntheseweg kann bei einer Maximaltemperatur von 1373 K gearbeitet werden. Die Strömungsapparatur wird zur Herstellung einiger Übergangsmetall-Nitride aus den entsprechenden Halogeniden verwendet.

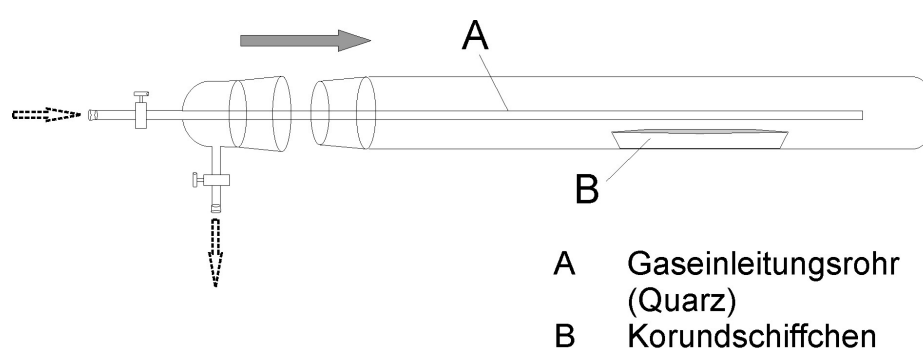


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Reaktionsaufbaus für Synthesen im Gasstrom. Die unterbrochen-gestrichelten Pfeile kennzeichnen den Weg des Gasflusses, die grauen Pfeile führen zur geschlossenen Apparatur. Mit einem Blasenähler (wie in Abbildung 2.1) kann der Gasfluss reguliert werden.

2.1.3 Hochfrequenzofen

Als Hochfrequenzofen wird das Modell TIG 5/300 der Firma HÜTTINGER verwendet (Spulendurchmesser: 5 cm, 5 Windungen). Über die wassergekühlte Kupferwendel können durch elektromagnetische Induktion Temperaturen bis 2273 K erreicht werden. Dafür wird ein Quarzreaktor mit Metalltiegel mittig innerhalb der Kupferwendel platziert. Die Probe befindet sich innerhalb des Metalltiegels (Tantal, Niob, Wolfram). Der Reaktionsreaktor entspricht im Wesentlichen dem in Abbildung 2.1. Der Glaskopf ist zusätzlich mit einem Haken ausgestattet. Damit können Reaktionstiegel hängend innerhalb der Kupferwendel platziert werden und somit der Kontakt zur Quarzwand vermieden werden. Hierdurch lassen sich Reaktionstemperaturen auch oberhalb des Schmelzpunktes von Quarz erreichen. Gearbeitet werden kann unter Argon- respektive Stickstoffatmosphäre unter leichtem Unterdruck. Außerdem kann im dynamischen Vakuum ausgeheizt werden. Die Kupferwendel des Hochfrequenzofens befindet sich innerhalb einer mit Argon gefüllten Glove-Box (siehe Abbildung 2.3). Der Hochfrequenzofen wird im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese binärer

Lanthanoid-Nitride und zum Ausheizen von Reaktionstiegeln verwendet.

2.1.4 Lichtbogenofen

Mit Hilfe eines Gleichstroms wird über eine bewegbare Wolframkathode ein Lichtbogen erzeugt, welcher über ein wassergekühltes Kupfer-Target (Anode) geführt werden kann. Die Probe wird auf der Oberseite des Kupfertargets platziert. Die Temperaturen am Probenort können bis zu 3273 K betragen. Das Verfahren entspricht dem bekannten Wolfram-Inert-Schweißen (WIG). Damit lassen sich alle Metalle in den flüssigen Aggregatzustand überführen. Nitridierung während des Schmelzvorgangs ist möglich. Der Lichtbogenofen befindet sich innerhalb einer mit Argon gefüllten Glove-Box und ist in [Abbildung 2.4](#) dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird er zum Verschließen von Niob-, Tantal- und Nickel-Ampullen verwendet.



Abbildung 2.3: Hochfrequenzofen: Wassergekühlte Kupferwendel im Innenraum einer mit Argon gefüllten Glove-Box.



Abbildung 2.4: Lichtbogenofen im Innenraum einer mit Argon gefüllten Glove-Box mit externem Kühlwasseranschluss.

2.2 DTA-Untersuchungen

Die DTA-Untersuchungen werden am Wägesystem *STA 409 C/3/F* der Firma *NETZSCH* durchgeführt. An diesem können sowohl DTA- als auch DSC-Messungen aufgenommen werden. Für beide Messverfahren kann zusätzlich die Massenveränderung der Probe durch Thermogravimetrie bestimmt werden. Die Messtiegel bestehen bevorzugt aus Al_2O_3 oder Metallen wie Nb und Ta (abhängig von der zu messenden Verbindung). In den folgenden [Abbildungen 2.6](#) und [2.7](#) sind die verschiedenen Probenträger dargestellt.¹

¹ Grafiken sind aus [\[18\]](#) entnommen

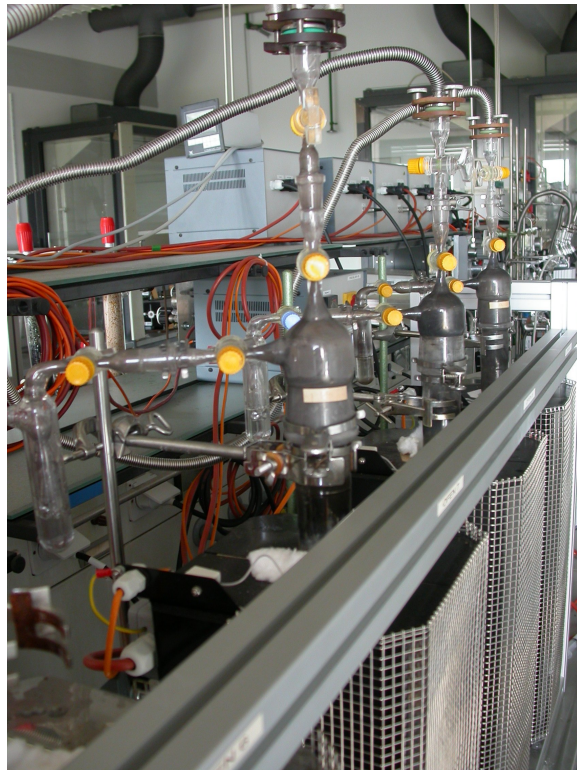


Abbildung 2.5: Ofenreihe mit vertikaler Aufstellung der Reaktionsrohre, für Synthesen in quasi-stationärer Stickstoffatmosphäre.

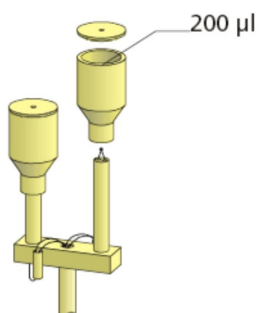


Abbildung 2.6: DTA Probenräger

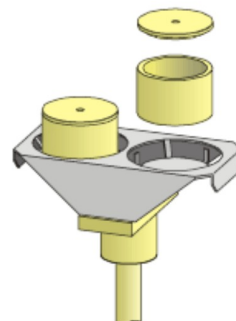


Abbildung 2.7: DSC Probenräger

2.3 EDX-Untersuchungen

Zur qualitativen und semiquantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen werden energiedispersive röntgenspektroskopische Messungen (EDX) durchgeführt. Gemessen wird an dem Gerät *Jeol JSM-5900 LV Scanning Electron Microscope* bei 20 keV. Bei Einkristallen erfolgt die Messung an zwei bis drei Punkten, bei Pulverproben über zwei unterschiedliche Flächen. Aufgrund nicht vorhandener Standards kann nicht auf die absolute Zusammensetzung geschlossen werden. Eine semiquantitative Aussage zur Zusammensetzung einer Verbindung ist für alle Elemente mit Ordnungszahl größer elf möglich.

2.4 Chemische Analyse

Die chemischen Analysen werden am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt. Die Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoff-Gehaltes erfolgt durch Trägergas-Heißextraktion (LECO 436 DR). Lithium, Selen und Tellur werden mit Hilfe von optischer Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppelter Argon-Plasmaionenquelle quantifiziert (ICP-OES, Varian, VISTA RL).

2.5 SQUID-Messungen

Zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens einer Verbindung werden Messungen an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Gemessen werden kann in Abhängigkeit von der Temperatur (2–400 K) oder in Abhängigkeit von der Feldstärke (0–50000 Oe). Die Probe wird dabei in der Glove-Box in eine Polycarbonatkapsel eingewogen und anschließend mit Spezialkleber (GE 7031, Cryophysics GmbH) in der Mitte eines Strohhalmes fixiert. Um zu gewährleisten, dass die Proben keine zusätzliche Bewegung im Magnetfeld erfahren, wird das Restvolumen der Kapseln mit handelsüblicher Watte befüllt. Die magnetischen Messungen erfolgen an einem SQUID-Magnetometer *MPMS-XL5* der Firma *Quantum Design*. Alle Messungen werden im RSO-Messverfahren durchgeführt. Für Informationen zur Theorie magnetischer Messungen wird auf die Fachliteratur verwiesen [19].

2.6 XAS-Messungen

Durch röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen (XAS) können Aussagen über elektronische und magnetische Zustände der Elemente innerhalb der untersuchten Pro-

be erhalten werden. Die Messungen erfolgen im Hamburger Synchrotron Strahlungslabor (*HASYLAB*) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (*DESY*)¹. Die Probe wird an der *EXAFS-II*-Beamline in Transmissionsgeometrie gemessen. Zwei Si(111)-Einkristalle werden als Monochromator verwendet. Mit Indiumdraht verdichtete Stahlkapseln schützen empfindliche Proben vor Oxidation und Hydrolyse. Über zwei Beryllium-Fenster an den Seiten dieser Kapseln wird der Kontakt zwischen Probe und Messstrahl hergestellt.

2.7 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen und zugehörige quantenmechanische Berechnungen erfolgen in Kooperation mit Prof. Dr. Frank Haarmann (Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen) und Oliver Pecher (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden). Temperaturabhängige ⁷Li-NMR-spektroskopische Untersuchungen werden an einem Bruker AVANCE System mit einem Magnetfeld von $B_0 = 11,74\text{ T}$ durchgeführt. Die entsprechende Frequenz des Lithium-Isotops beträgt 194,373 MHz. Als Referenz wird eine gesättigte Lösung von LiCl in D₂O verwendet.

Die Proben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Duran-Glasampullen abgeschmolzen. Das Einstellen der Temperaturen erfolgt durch die Verwendung eines Stickstoff-Gasstromes, welcher über eine Bruker VT 3000 Steuereinheit geregelt wird. Oberhalb einer Temperatur von 293 K (Li₈SeN₂) respektive 400 K (Li₈TeN₂) erfolgt die Detektion der ⁷Li-NMR-Signale über Einpulsexperimente mit intensitätsstarken Pulsen von 3,0 μs Länge und einer Relaxationszeit von 1,0 s. Unterhalb 293 K respektive 400 K erfolgt die NMR-Signaldetektion über eine Echo-Pulsfolge mit Pulsen gleicher Länge zu 1,5 μs (Li₈SeN₂) respektive 1,0 μs (Li₈TeN₂) und einer Relaxationszeit von 1,0 s. Um Verzerrungen der NMR-Linienform auszuschließen, wird der Abstand zwischen zwei Pulsen zu 100 μs optimiert [20]. Im Anschluss durchgeführte quantenmechanische Berechnungen basieren auf dem Strukturmodell von Li₈EN₂ ($E = \text{Se, Te}$) (Neutronenbeugung, 3 K) und werden mit CASTEP durchgeführt [21, 22].

2.8 Bandstrukturechnung

Zur theoretischen Betrachtung der Bindungsverhältnisse in Kristallstrukturen können *Extended Hückel* und LMTO-Bandstrukturechnungen hilfreich sein. Die Ergebnisse dieser Berechnungen führen zur Zustandsdichte (DOS) und zu Kristallorbital-“Hamilton“-Populationsanalysen (COHP) [23]. Danach lassen sich Aussagen über die Elektronenbe-

¹ <http://www-hasyllab.desy.de>

setzungen signifikant bindender und antibindender Orbitale treffen. Nach Integration der DOS- und COHP-Diagramme folgen IDOS respektive ICOHP. Diese sind ein Maß für die kovalente Bindungsstärke bindender Orbitalwechselwirkungen.

Die Bandstrukturrechnungen in dieser Arbeit werden im Rahmen einer Kooperation von Herrn Dr. F. Wagner (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden) durchgeführt.

2.9 Röntgenbeugung

2.9.1 Messungen am Pulver

Die Röntgendiffraktometrie am Pulver erfolgt an einem Diffraktometer (*STADI P*) der Firma *STOE* in Transmission mit Flachbettträgern oder Kapillaren bei einer Wellenlänge von $\text{Cu-K}_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ (Ge(111) Monochromator). Als Detektoren dienen ein Szintillationszähler respektive eine Bildplatte (Imaging-Plate). Luftunempfindliche Proben werden zwischen zwei Streifen handelsüblichen *TESA*-Films auf einem Flachbettträger (*STOE*) im Röntgenstrahl platziert. Oxidations- und hydrolyseempfindliche Proben werden unter Schutzgas in Kapillaren ($\varnothing = 0,1; 0,3 \text{ mm}$) eingebracht (Debye-Scherrer) und im Anschluss mit handelsüblichem Zweikomponentenkleber (UHU) verschlossen. Für weitere Informationen zur Pulverdiffraktometrie wird auf die Fachliteratur verwiesen [24].

2.9.2 Messungen am Pulver mit Synchrotronstrahlung

Die Beugungsexperimente am Synchrotron werden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Gemessen wird an der Beamline B2¹ in Debye-Scherrer Geometrie bei einer Wellenlänge $\lambda = 0,65131 \text{ \AA}$. Als Detektorsystem wird eine Bildplatte (Imaging-Plate) eingesetzt. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch einen Monochromator bestehend aus zwei Si(111)-Einkristallen. Zur Wellenlängen-Kalibrierung wird LaB_6 als Standard verwendet. Es kann in einem Temperaturbereich von RT–1100 K gemessen werden. Zur Probenpräparation werden zunächst zwei Kapillaren aus Quarzglas ineinander geschoben ($\varnothing = 0,5/0,8 \text{ mm}$). Anschließend wird die Probe eingefüllt. Die Probenmenge ist jetzt aufgrund der zweiten Kapillare bei gleichem Streuquerschnitt entsprechend verringert. So können für schwerere Elemente Absorptionseffekte minimiert werden. Im Anschluss wird die Probe in einem von *STOE* speziell entwickelten Ofen zur temperaturabhängigen Röntgenbeugung aufgeheizt.

¹ http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/b2/index_eng.html

2.9.3 Messungen am Einkristall

Die Röntgendiffraktometrie am Einkristall erfolgt am Vierkreisdiffraktometer *Xcalibur 3* der Firma *Oxford Diffraction* bei einer Wellenlänge $\text{Mo K}_{\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$ (Ge(111) Monochromator). Messungen können in einem Temperaturbereich von 150–300 K durchgeführt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgt empirisch mit dem Programm CrysAlis RED.

2.10 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugung an mikrokristallinem Pulver erfolgt am thermischen, hochauflösenden Strukturpulverdiffraktometer *SPODI* der Forschungsneutronenquelle Heinz-Maier Leibnitz (*FRM II*). Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode zur Bestimmung kristallographischer Positionen leichter Elemente neben schwereren Elementen verwendet. Das Gerät arbeitet mit einem vertikal fokussierenden Monochromator aus 17 Ge (551) Kristallen und detektiert einen Streuwinkelbereich (2θ) von 160° . Messungen können in Temperaturbereichen von 3–450 K (Kryostat) oder 300–2100 K (Hochtemperaturofen, Vakuum) erfolgen. Für nähere Informationen wird auf die angegebene Webseite¹ verwiesen. Die zu untersuchende Probe wird unter Schutzgas in eine Vanadium-Küvette (\varnothing : 8 mm; Länge: 51 mm; Wandstärke: 0,15 mm) eingebracht und mit Hilfe eines Indium-Drahtes (als Dichtring) luftdicht verschlossen.

2.11 Verwendete Programme

Im Rahmen dieser Dissertation werden die im Folgenden aufgeführten Programme verwendet. Geschrieben wird mit den Programmen MiKTEX, TEXnicCenter und JabRef (Literaturdatenbank) [25–29]. Die Aufnahme der Diffraktogramme und deren Auswertung erfolgt mit WinXPOW [30]. Die Auswertung von DTA/TG-Untersuchungen erfolgt mit NETZSCH Proteus-Thermal Analysis [31]. Die Kristallstrukturlösung und die anschließende Verfeinerung am Pulver oder Einkristall wird mit den Programmen CrysAlis RED, X-Prep, FullProf, WinPLOTR, SHELXS-97 und SHELXL-97 durchgeführt [32–36]. Als Grafikprogramme werden DIAMOND und COREL GRAPHICS SUITE X3 verwendet [37–39]. Für mathematische Rechnungen und deren Darstellung werden OriginPro und Microsoft Excel eingesetzt [40, 41]. Phasendiagramme werden aus der Datenbank PAULING FILE entnommen [42]. Bereits bekannte Strukturdaten werden mit Hilfe der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) recherchiert [43].

¹ <http://www.frm2.tum.de/wissenschaft/diffraktometer/spodi/index.html>

KAPITEL 3

Untersuchungen zu Lanthanid-Übergangsmetall-Nitriden

3.1 Einleitung

Die größte Gruppe ternärer Nitride bilden Verbindungen der Alkalimetall-/Erdalkalimetall-Nitride der Hauptgruppen-/Übergangsmetalle gefolgt von ternären Seltenerdmetall-Nitriden und den Nitrid-Halogeniden mit Lithium [44]. Von Verbindungen aus der Gruppe der Seltenerd-Übergangsmetall-Nitride wird bisher vergleichsweise wenig berichtet.

Als wichtige Vertreter aus der Gruppe der Lanthanid-Metalle existieren Strukturmodelle für die Zusammensetzungen $Ce_2[MN_3]$ ($M = Cr, Mn$) [9,45]. Aus der Gruppe der Actinoid-Metalle sind die Zusammensetzungen $A_2[MN_3]$ ($A = U, Th; M = Cr, Mn$) bekannt [46]. Diese bisher genannten Verbindungen kristallisieren isotyp im Raumgruppentyp $Im\bar{m}m$ (71).

Weiterhin wird von einer Verbindung der Zusammensetzung „ $La_6Cr_{21}N_{23}$ “ [47] berichtet, welche später als $La_3Cr_{10-x}N_{11}$ richtiggestellt werden muss [45]. Für die korrigierte Zusammensetzung $Ln_3Cr_{10-x}N_{11}$ können Verbindungen für $Ln = La, Ce, Pr$ synthetisiert werden [45]. Sie kristallisieren kubisch im Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$ (225).

Für die Seltenerd-Übergangsmetall-Nitride der fünften und sechsten Nebengruppe sind außerdem Verbindungen der Zusammensetzung $La_3V_2N_6$, $Ln_3T_2N_6$ ($Ln = La, Ce, Pr; T = Ta, Nb$) und $La_3Cr_2N_6$ (tetragonal, $I4/m\bar{m}m$, 139) [48–50] bekannt.

Um die Reihe der bekannten ternären Seltenerd-Übergangsmetall-Nitride zu kompletieren sind noch die Zusammensetzungen $Ln_2Fe_{17}N_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Er$) zu nennen. Für diese Gruppe existieren eine Vielzahl von Verbindungen und auch geringfügig abweichender Zusammensetzungen. [51–64]. Außerdem existieren noch zahlreiche Substitutionsvarianten für Eisen in $Ln_2Fe_{17}N_3$, die zu quaternären Verbindungen führen. Diese sind im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht von Interesse.

Als erste quaternäre Verbindung in der Gruppe der Seltenerd-Übergangsmetall-Nitride

wurde kürzlich das Nitrid-Halogenid der Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$ veröffentlicht [65].

Während $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ sowohl strukturell als auch bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften gut untersucht ist, existiert für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ nur ein Strukturmodell, ermittelt aus Einkristalldaten [45]. Damit konnten bisher keine weiteren Aussagen beispielsweise zu Oxidationszahlen oder physikalischen Eigenschaften getroffen werden.

Aus chemischer Sicht ist die formale Zuordnung von Valenzzuständen für $\text{Ce}_2[\text{MN}_3]$ nach $\text{Ce}_2^{\text{IV}}[\text{M}^{\text{I}}\text{N}_3]$, $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Ce}^{\text{III}}[\text{M}^{\text{II}}\text{N}_3]$ oder $\text{Ce}_2^{\text{III}}[\text{M}^{\text{III}}\text{N}_3]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) denkbar. Physikalische und theoretische Untersuchungen für die Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ deuten auf die ungewöhnlichen Oxidationszahlen Ce^{IV} neben Mn^{I} . Nitrid-Verbindungen mit Mn^{I} sind bekannt für die Zusammensetzungen $\text{Li}_2[\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}]$ ($x = 0,73$) [66, 67] und $\text{Li}_2\text{Ca}[\text{Mn}^{\text{I}}\text{N}]_2$ [68]. Beispiele für Cr^{I} in Nitrid-Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Zur physikalischen Charakterisierung und zum Verständnis der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Situation kann die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ im Rahmen dieser Arbeit erstmals als mikrokristallines Pulver synthetisiert werden. In weiteren Präparationsansätzen erfolgen Substitutionsversuche des Seltenerdmetalls respektive Übergangsmetalls.

Etwas abgewandt von den ternären Zusammensetzungen der Seltenerd-Übergangsmetall-Nitride wird versucht, Halogenidionen in die Kristallstruktur von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ einzubauen. Solche Verbindungen waren bis vor kurzem unbekannt. Jedoch existieren eine Vielzahl von ternären Verbindungen verschiedener Zusammensetzungen aus der Gruppe der Lanthanoid-Nitridhalogenide: $\text{CeN}_{0,36}\text{F}_{1,96}$, $\text{PrN}_{0,37}\text{F}_{1,93}$, Ln_2NCl_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), Ln_2NBr_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$), Ln_3NCl_6 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}$), Ln_3NBr_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), $\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$. [69–79].

Wie bereits erwähnt, wird das erste quaternäre Nitrid-Halogenid mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$ beschrieben [65]. Die Synthese dieser Verbindung führt auf verschiedenen Wegen bisher nicht zur phasenreinen Zielzusammensetzung (siehe Abschnitt 3.5 auf Seite 33), weshalb es sinnvoll erscheint, die Präparationsansätze im Rahmen dieser Arbeit zu protokollieren.

3.2 Reaktionsplanung und Synthese der Verbindung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$

Zur physikalischen Charakterisierung und zum Verständnis der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Situation wird $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als mikrokristallines Pulver synthetisiert. Dafür müssen zunächst die binären Nitride hergestellt werden. Phasenreines CeN bildet sich

nach Umsetzung von elementarem Cer mit Stickstoff in einem Hochfrequenzofen und anschließendem Tempern im Röhrenofen bei 1173 K für 96 Stunden unter Stickstoff-Atmosphäre. Phasenreines CrN kann durch Ammonolyse aus CrCl_3 durch zweimalige Umsetzung bei 873 K hergestellt werden. Das dabei entstehende NH_4Cl scheidet sich im kälteren Teil des Strömungsreaktors ab und kann dort nach der Reaktion entfernt werden.

Die Synthese der ternären Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ gelingt aus einem Gemenge von CeN und CrN im molaren Verhältnis 2:1 in einer abgeschlossenen Ni-Ampulle bei 1323 K unter Argon-Atmosphäre. Im Unterschied zu Tantal- oder Niob- kann für Nickel-Ampullen bei der angegebenen Reaktionstemperatur keine Stickstoff-Aufnahme beobachtet werden. Fünf bis sieben Umsetzungen für je 96 Stunden führen zu einem dunkelgrauen mikrokristallinem Pulver. Röntgenographische Untersuchungen mit Flachbettträger und Image-Plate Detektor (Belichtungszeit: 1 h) zeigen ein Diffraktogramm äquivalent zum theoretisch berechneten für die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. In Abbildung 3.1 ist das Pulverdiffraktogramm dargestellt. Das Diffraktogramm erscheint aufgrund der sehr kurzen Messzeit phasenrein, enthält aber eine geringe Verunreinigung durch CeN. Beugungsexperimente nach Debye-Scherrer (Kapillare) mit längeren Messzeiten verdeutlichen das eben Gesagte. In Abbildung 3.5 auf Seite 20 werden neben den Reflexen für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ weitere Reflexe gefunden, die sich CeN zuordnen lassen.

Die große Anzahl der Umsetzungen für die Synthese von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ und die bisher nicht auszuschließende Verunreinigung durch CeN lässt den schwierigen präparativen Zugang erkennen. Damit es überhaupt möglich wurde, $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als mikrokristallines Pulver zu synthetisieren, wurden vorab DTA/TG-Untersuchungen zur Reaktionsplanung durchgeführt. Dazu werden ca. 240 mg Substanz in einem Korundtiegel unter Argon-Atmosphäre auf 1473 K (Heizrate: 10 K/min) erhitzt und anschließend 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. In einem weiteren Experiment unter gleichen Startbedingungen, jedoch ohne Isotherme, wird CrN auf 1673 K aufgeheizt. Beide DTA/TG-Kurven sind in den Abbildungen 3.2 und 3.3 auf den Seiten 18 und 19 dargestellt. Abbildung 3.4 auf Seite 19 zeigt außerdem das Cr—N Phasendiagramm.

Die DTA/TG-Kurven in Abbildung 3.2 werden bestimmt durch eine endotherme Reaktion, bei der das System kontinuierlich Stickstoff abgibt. Dies beginnt langsam bei ca. 1200 K und nimmt bei 1333 K stark zu. Die TG-Kurve fällt bis zur Isotherme steil ab. Ein Masseverlust von 9,98 % kann ermittelt werden. Während des isothermen Heizprozesses gibt das System deutlich verlangsamt weiterhin Stickstoff ab. Der während des isothermen Heizprozesses ermittelte Masseverlust beträgt 0,87 %. Daraus ergibt sich in Summe eine Massenabnahme von 10,85 %. Dieser Wert entspricht in guter Näherung einer vollständigen Zersetzung zum Cr_2N (theoretische berechneter Masseverlust: 10,61 %). In Abbildung 3.3 zeigt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf wie aus Abbildung 3.2 bekannt. Der

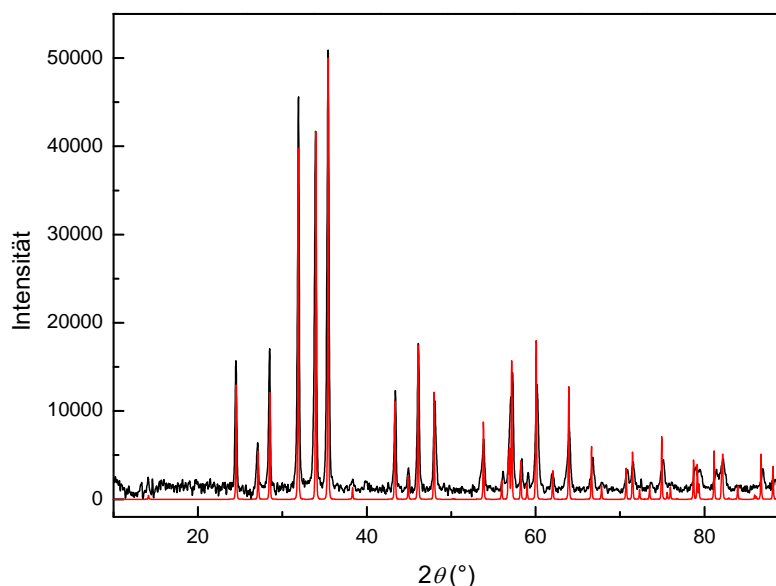


Abbildung 3.1: Diffraktogramm für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ bei Zimmertemperatur (Röntgenbeugung, Flachbettträger, Belichtungszeit 30 min); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot). Eine Verunreinigung durch geringe Mengen CeN wird durch die kurze Messzeit nicht detektiert, ist aber vorhanden (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 20).

anfänglich starke Abfall der TG-Kurve ist später deutlich verlangsamt. Beginnend bei ca. 1200 K bis zum Erreichen der Endtemperatur (1673 K) wird ein Masseverlust von 14,45 % ermittelt. Dieser Wert liegt deutlich über 10,61 % und wird auf die Bildung von elementarem Chrom zurückgeführt. Aus einer vollständigen Zersetzung von CrN unter Bildung von elementarem Chrom würde ein Masseverlust von 21,21 % resultieren. Ein im Anschluss aufgenommenes Diffraktogramm (siehe Anhang A auf Seite 77) zeigt die Verbindungen Cr_2N und das Sesquioxide Cr_2O_3 .

Elementares Chrom wird nicht gefunden. Da die Aufnahme von Sauerstoff zu einer geringeren als der oben beobachteten Massenabnahme führen muss, kann die Bildung des Sesquioxides nur nach der DTA/TG-Messung stattgefunden haben.

Beide DTA/TG-Kurven für CrN zeigen im Einklang mit dem Phasendiagramm, dass Cr_2N während der Reaktion beginnend bei ca. 1200 K unter den oben genannten Reaktionsbedingungen entsteht. Auf Grundlage dieser Messungen wird für die Herstellung von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ eine Reaktionstemperatur von 1323 K gewählt. Außerdem wird in Abbildung 3.3 deutlich, dass bei Synthesen im offenen System (Metalltiegel) die Bildung von Chrom-Metall zu erwarten ist. Aus diesem Grund wird hier in geschlossenen Nickel-Ampullen gearbeitet.

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass für eine vollständige Umsetzung der binären Nitride zum $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ die *in situ* Reduktion von CrN zum Cr_2N eine entscheidende Rolle spielt. Es ist anzunehmen, dass die Bildung von metallischen Cr_2N während der Reaktion zu höheren Diffusionskoeffizienten für die Chrom- und Stickstoff-Atome führt, und somit die Kinetik der Reaktion günstig beeinflusst wird. Für die Herstellung der Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ wird gleichfalls eine höhere Beweglichkeit der Atome in den *in situ* gebildeten Verbindungen Mn_2N und Mn_4N vermutet [9].

Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ vollständig phasenrein herzustellen. Mehrmalige Umsetzungen minimieren den Anteil an CeN , schließen ihn aber nicht völlig aus. Sollten auch im geschlossenen System geringe Mengen an Chrom-Metall gebildet werden, könnte dies der Grund für die bisher nicht vollständig phasenreine Synthese von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ sein. Umsetzungen von Chrom mit Stickstoff bei den oben genannten Temperaturen zeigen immer Chrom-Metall neben Cr_2N und CrN .

Eine Änderung der Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe im Bereich von $\pm 0,1$ mol CeN bezogen auf 1 mol $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ führt nicht zur phasenreinen Zielverbindung. Synthesen aus den Elementen und der Umsatz von Cr_2N und CeN in quasi-stationärer Stickstoffatmosphäre bestätigen das oben Gesagte und führen nicht zur phasenreinen Zielzusammensetzung. Das gleiche wird für Syntheseveruche mit Na_3N beobachtet. Für diese Synthesewege werden Cer- und Chrom-Metall zusammen mit Na_3N als Stickstoffquelle in abgeschlossenen Tantal-Ampullen bei 1103 K umgesetzt. Das entstehende elementare Natrium wird im Anschluss mit flüssigem Ammoniak herausgelöst.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Kristallstrukturverfeinerung am Pulver

Die Kristallstruktur von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ wird mithilfe der Rietveld-Methode an mikrokristallinem Pulver verfeinert. Der zur Verfeinerung verwendete Datensatz wird nach einer 20-stündigen Kapillarmessung (Debye-Scherrer) erhalten. Als Startwerte werden die Einkristallstrukturdaten aus der Literatur verwendet [45]. Die Abbildung 3.5 auf Seite 20 zeigt das Ergebnis der Strukturverfeinerung für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Blaue Pfeile kennzeichnen Fremdreﬂexe, die CeN zugeordnet werden können.

3.3.2 Strukturdaten und Interpretation

Die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ kann mit den Zellparametern $a = 3,7856(1)$ Å, $b = 3,4088(2)$ Å und $c = 12,5127(4)$ Å im Raumgruppentyp *I*mmm (Nr.71)

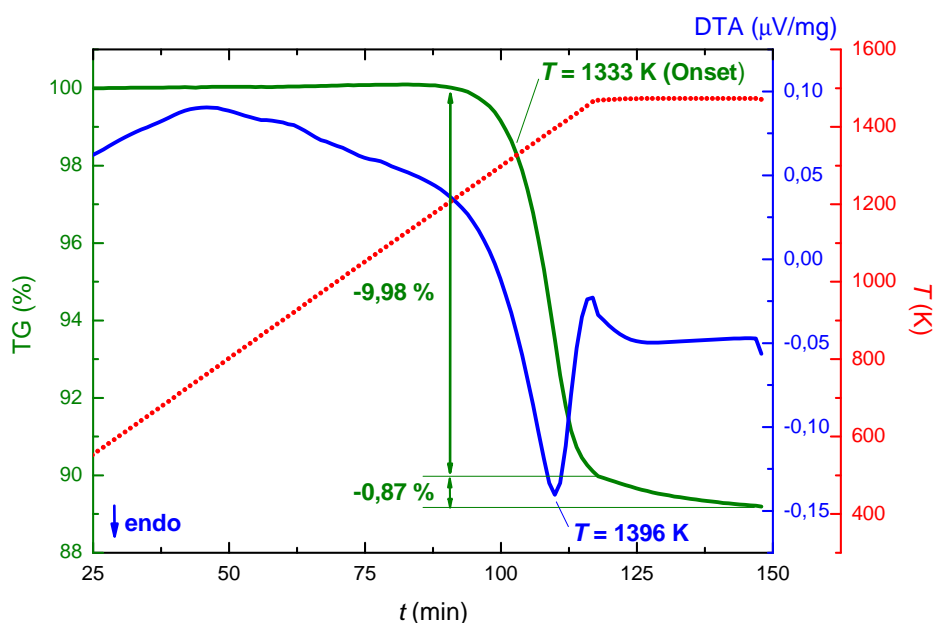


Abbildung 3.2: DTA/TG-Messung für CrN I: DTA-Kurve (blau) und die TG-Kurve (grün) bei einer Heizrate von 10 K/min auf 1473 K und eine sich anschließende Isotherme (30 min). In Summe ergibt sich ein Masseverlust von 10,85 %. Für die TG-Messdaten wird eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt.

verfeinert werden. Die Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 3.1 auf Seite 21 zusammengestellt. $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$. Es lassen sich vier unterschiedliche kristallographische Positionen verfeinern. Dabei können zwei mit Stickstoff- und je eine mit Cer- und Chrom-Atomen besetzt werden (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 22). Die Verfeinerung steht in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten aus Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall ($a = 3,790(1) \text{ \AA}$, $b = 3,404(1) \text{ \AA}$ und $c = 12,517(2) \text{ \AA}$) [45]. Auffällig ist eine Abweichung für die z-Koordinate der Weickoff-Lage $4i$ besetzt durch N(2). Das Beugungsexperiment am Einkristall führt zu $z = 0,1664(2)$, während die Rietveld-Verfeinerung nach Beugungsexperimenten an mikrokristallinem Pulver die z-Koordinate mit $0,162(1)$ bestimmt (Vergleiche [45] und Tabelle 3.2). Dies führt jeweils im Vergleich zu den Literaturdaten zu zwei signifikant unterschiedlichen interatomaren Abständen $\text{Ce} \cdots \text{N}(2)$ und $\text{Cr} \cdots \text{N}(2)$ (Vergleiche [45] und Tabelle 3.3 auf Seite 22). Alle weiteren Abstände und Ortskoordinaten zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung. Da beide Datensätze auf Röntgenbeugungsexperimenten basieren, ist der Streuanteil des Stickstoff im Vergleich zu den schwereren Elementen Cer und Chrom sehr gering. Aus diesem Grund werden die isotropen Auslenkungsparameter für Stickstoff nicht verfeinert sondern mit $B_{\text{iso}} = 1,7 \text{ \AA}^2$ festgehalten. Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexpe-

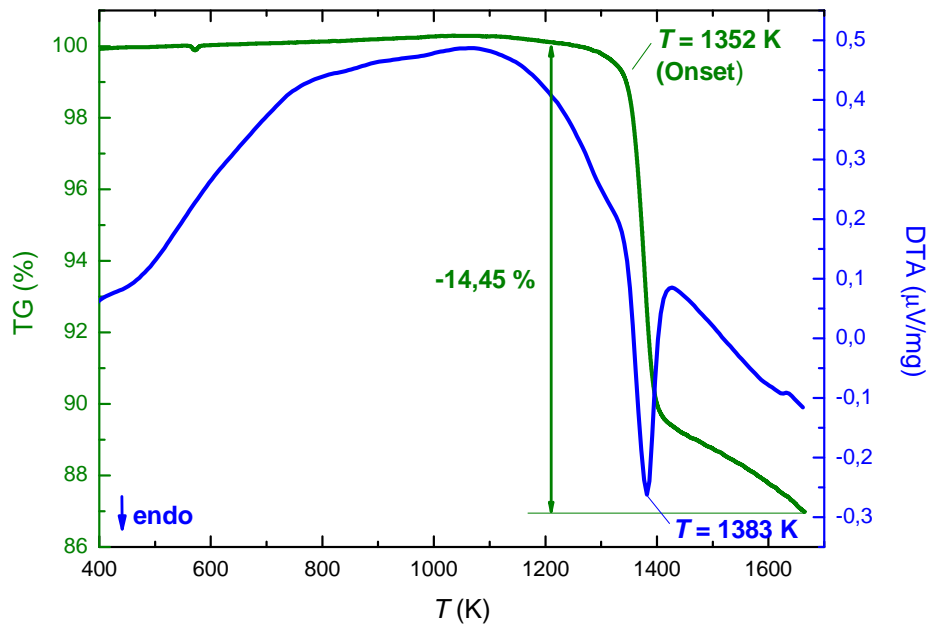


Abbildung 3.3: DTA/TG-Messung für CrN II: DTA-Kurve (blau) und die TG-Kurve (grün) bei einer Heizrate von 10 K/min auf 1673 K. Der Masseverlust beträgt 14,45 %. Für die TG-Messdaten wird eine Auftriebskorrektur mithilfe einer Leermessung durchgeführt.

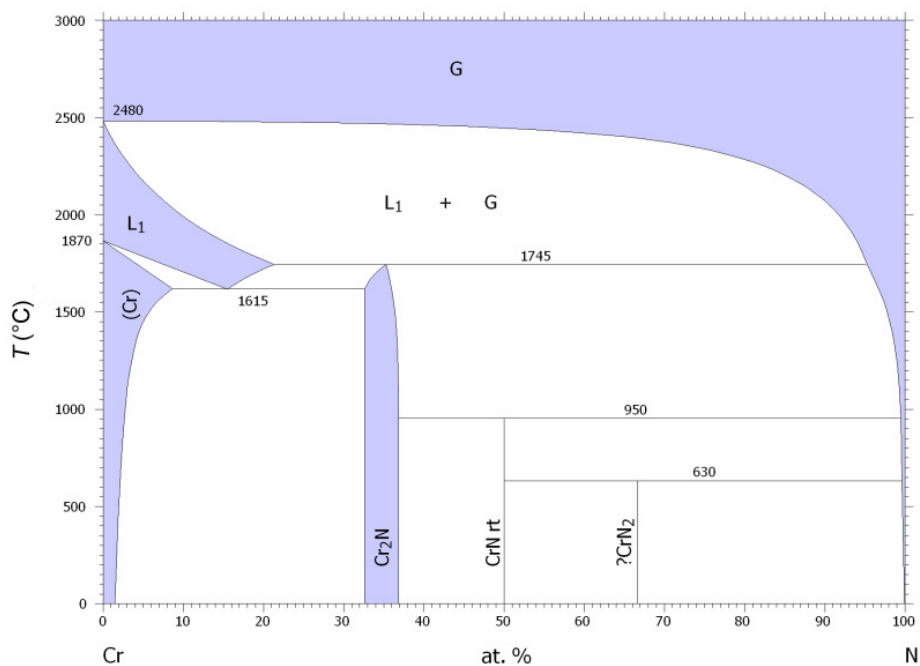


Abbildung 3.4: Phasendiagramm Chrom — Stickstoff [80]

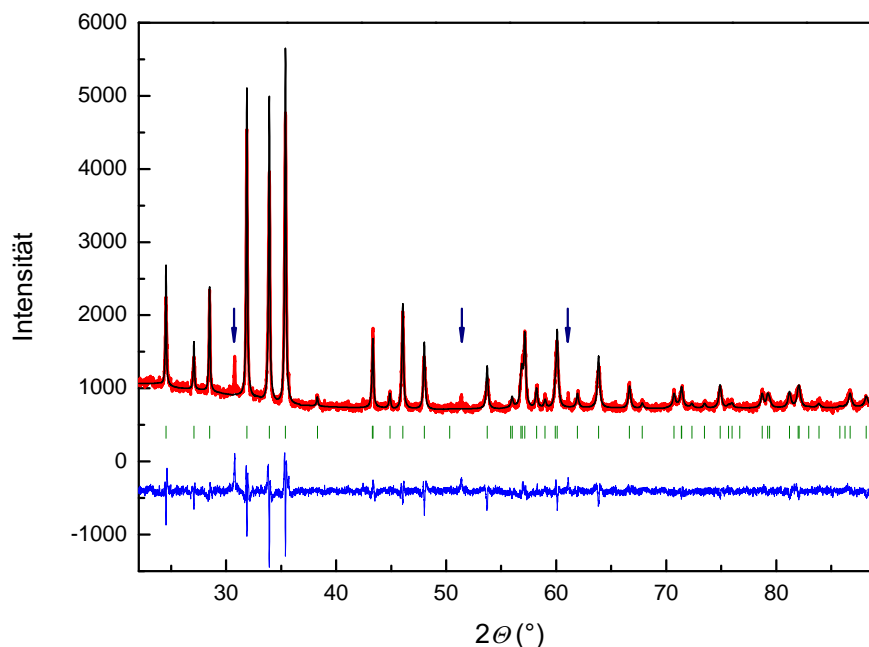


Abbildung 3.5: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten (Kapillare, Belichtungszeit 12 h) für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ bei Zimmertemperatur, gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau). Die durch dunkelblaue Pfeile gekennzeichneten Reflexe entsprechen einer Verunreinigung durch CeN .

rimenten, wie für $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ veröffentlicht [9], müssen die Ortskoordinaten für Stickstoff genau bestimmt werden. Für die weitere Diskussion werden die Strukturdaten aus der Rietveld-Verfeinerung verwendet.

Die Koordinationsumgebung für die Chrom-Atome wird von vier planar angeordneten Stickstoff-Atomen bestimmt. Die so entstehenden CrN_4 -Einheiten bilden über gemeinsame Ecken, $\frac{1}{\infty}[\text{CrN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Stränge entlang der kristallographischen a -Achse. Das Stickstoff-Atom N(1) verknüpft die Chrom-Atome innerhalb der Stränge, das Stickstoff-Atom N(2) ist terminal angeordnet. Entlang der kristallographischen b -Richtung ergibt sich somit das Motiv einer hexagonalen Stabpackung in der Abfolge ABABAB... In Abbildung 3.6 auf Seite 23 wird die planare Koordination der Chrom-Atome und das hexagonale Stapelmotiv verdeutlicht.

Wie zu erwarten, lassen sich zwei unterschiedliche interatomare $\text{Cr} \cdots \text{N}$ -Abstände verfeinern. $\text{Cr} \cdots \text{N}(1)$ mit 1,8928(5) Å und $\text{Cr} \cdots \text{N}(2)$ mit 2,0349(2) Å sind beide etwas kürzer als für den $\text{Cr} \cdots \text{N}$ -Abstand im CrN (KZ = 6) bekannt ist (2,07 Å, [80]). Auffällig ist auch, dass der $\text{Cr} \cdots \text{N}(1)$ Abstand um 0,142 Å (ca. 7 %) kürzer ist als der zwischen $\text{Cr} \cdots \text{N}(2)$.

Erklären lässt sich dies durch zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen für die beiden Stickstoff-Atome.

Die Stickstoff-Atome werden von sechs nächsten Nachbarn im Motiv eines verzerrten Oktaeders koordiniert. Für N(1) sind dies vier Cer- und zwei Chrom-Atome, für N(2) fünf Cer- und ein Chrom-Atom. Beide Koordinationsumgebungen für Stickstoff sind in Abbildung 3.8 auf Seite 24 dargestellt.

Die Cer-Atome werden von sieben Stickstoff-Atomen koordiniert. Die Abbildung 3.7 auf Seite 23 zeigt die Koordinationsumgebung eines Cer-Atoms zwischen den $\frac{1}{\infty}[\text{CrN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Einheiten. In Abbildung 3.9 auf Seite 24 ist die Koordinationsumgebung der Cer-Atome zusammen mit der oben beschriebenen Koordinationsumgebung der Chrom-Atome dargestellt. Für die interatomaren Ce···N-Wechselwirkungen werden drei unterschiedliche Abstände gefunden, Ce···N(1): 2,5017(4) Å, Ce···N(2): 2,3902(2) Å und Ce···N(2)*: 2,5553(5) Å. Der Ce···N(2)-Abstand ist um 0,16 Å kürzer im Vergleich zum Ce···N(2)*-Abstand und auch signifikant kürzer als für CeN (KZ = 6) bekannt (2,51 Å, [81]). Dies deutet auf stärkere kovalente Ce···N-Wechselwirkungen und steht im Einklang mit den Berechnungen zur elektronischen Struktur und Bindungsanalyse für Ce₂[CrN₃] in Abschnitt 3.3.5 auf Seite 28. Im Mittel ergibt sich ein Ce···N-Abstand von ungefähr 2,52 Å in guter Übereinstimmung zu dem Abstand in CeN (2,51 Å [81]).

Alle ausgewählten interatomaren Abstände und Winkel für Ce₂[CrN₃] und Literaturdaten zum Vergleich sind in Tabelle 3.3 auf Seite 22 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Strukturbestimmung und Verfeinerung für Ce₂[CrN₃].

Parameter	Formeleinheit	Ce ₂ [CrN ₃] (Röntgenbeugung)
Masse pro Formeleinheit		374,2 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppentyp		orthorhombisch, <i>I</i> mmm (Nr.71)
Zellparameter		$a = 3,7856(1) \text{ \AA}$; $b = 3,4088(2) \text{ \AA}$; $c = 12,5127(4) \text{ \AA}$; $V = 161,473(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit/Zelle		$Z = 2$
Dichte		$\rho = 7,6964 \text{ g/cm}^3$
Temperatur		$T = 300 \text{ K}$
Wellenlänge		$\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient		$\mu = 2,0$
Messbereich 2θ		22,06–89,49 °
Schrittweite		0,01
Anzahl Profilpunkte		6744
Anzahl Parameter		20
Anzahl Strukturparameter		5
χ^2		2,84

weiter auf der nächsten Seite...

Fortsetzung...

Gütefaktoren	$R_{\text{Bragg}} = 6,29$
	$R_{\text{F}} = 5,29$

Tabelle 3.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Für Stickstoff werden die isotropen Auslenkungsparameter festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Ce	4i	0	0	0,3536(1)	1,59(5)
Cr	2a	0	0	0	2,0(1)
N(1)	2b	0	1/2	1/2	1,7
N(2)	4i	0	0	0,162(1)	1,7

Tabelle 3.3: Interatomare Abstände und Winkel für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Zusätzlich sind Abstände aus Literaturdaten zum Vergleich aufgeführt. Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand und steht in Zusammenhang mit der Abbildung 3.9 auf Seite 24.

Abstände (Å)		Winkel (°)	
Ce···N(1) (2×)	2,5017(4)	N(1)···Cr···N(1)	180
Ce···N(2)	2,3902(2)	N(1)···Cr···N(2)	90
Ce···N(2)* (4×)	2,5553(5)	N(2)···Cr···N(2)	180
Cr···N(1) (2×)	1,8928(5)	Cr···N(1)···Cr	180
Cr···N(2) (2×)	2,0349(2)		
Cr···Ce	3,1371(4)		
Ce···Ce	≥ 3,408(1)		
Ce···N (CeN, Ce: KZ = 6): 2,51 [81]			
Cr···N (CrN, Cr: KZ = 6): 2,07 [80]			
Cr···N ($\text{Ca}_3[\text{CrN}_3]$, Cr: KZ = 3): 1,77–1,86 [82]			

3.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Zur Untersuchung der Fragestellung welcher Valenzzustand für Cer in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ auftritt, werden röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen (XAS) durchgeführt (siehe auch Abschnitt 2.6 auf Seite 8). Gemessen wird an der L_3 -Kante von Cer. CePO_4 und CeO_2 werden als Referenzen verwendet [83]. Mit Hilfe einer Geradengleichung im Energiebereich 5650–5700 eV werden die Absorptionsspektren über den gesamten Messbereich für alle Messungen approximiert und im Anschluss auf den Wert eins normiert.

In der Abbildung 3.10 auf Seite 26 sind die Absorptionsspektren für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$, CeO_2 und CePO_4 dargestellt. Der Absorptionspeak an der L_3 -Kante resultiert aus der Anhebung eines Elektrons aus dem kernnahen $2p_{3/2}$ -Zustand in unbesetzte Orbitale höherer Energie. Am Beispiel von Ce^{III} mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^15d^06s^0$ entspricht dies

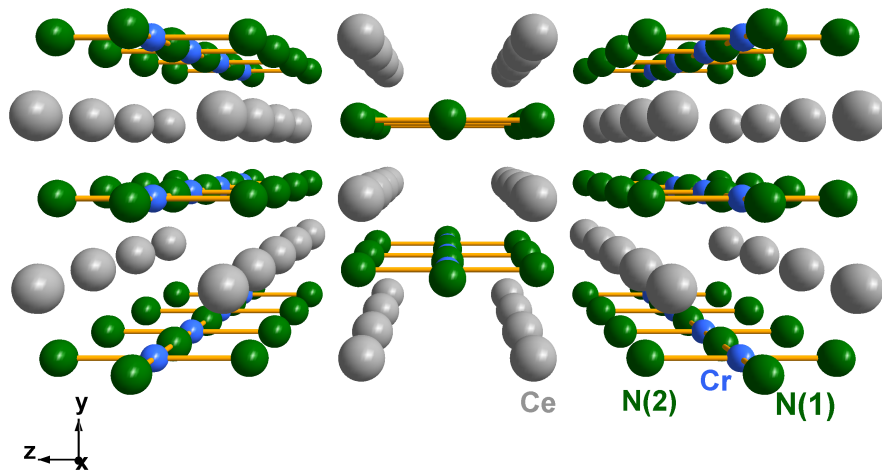


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (Blickrichtung entlang $[-100]$). Die Chrom-Atome werden planar von vier Stickstoff-Atomen koordiniert. Die so entstehenden ${}^1_{\infty}[\text{CrN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Stränge zeigen das Motiv einer hexagonalen Stabpackung in der Abfolge A B A B A B ... entlang $[010]$.

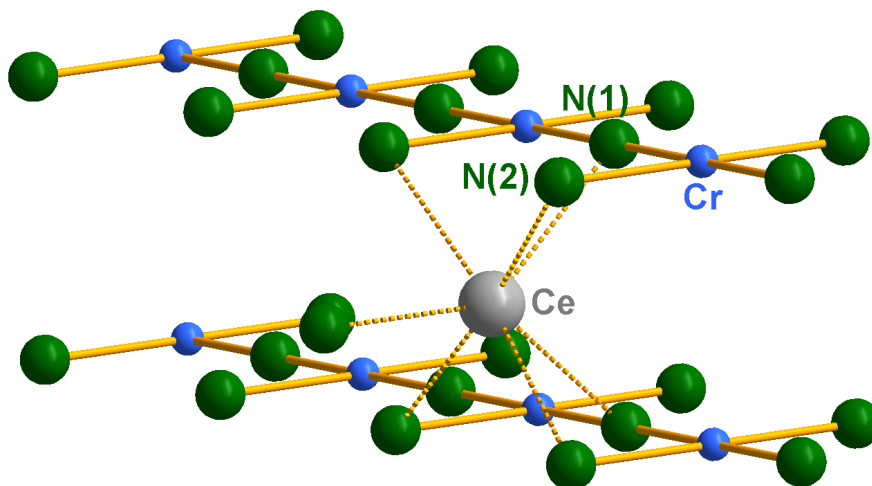


Abbildung 3.7: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Die Cer-Stickstoff-Koordinationsumgebung ist gestrichelt dargestellt.

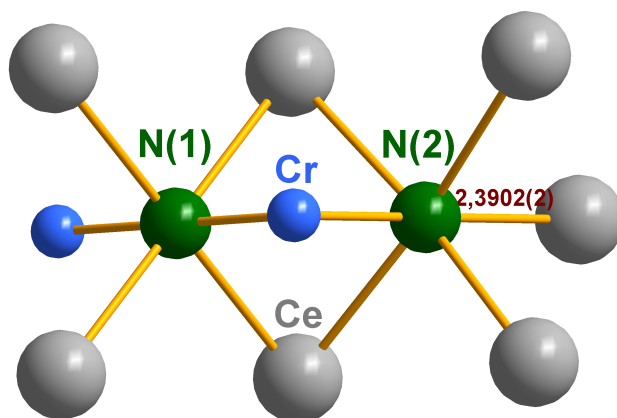


Abbildung 3.8: Koordinationsumgebungen von N(1) und N(2) in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Der kürzeste $\text{Ce} \cdots \text{N}(2)$ -Abstand (Å) ist rot eingezeichnet. Alle weiteren Abstände können der Tabelle 3.3 auf Seite 22 entnommen werden.

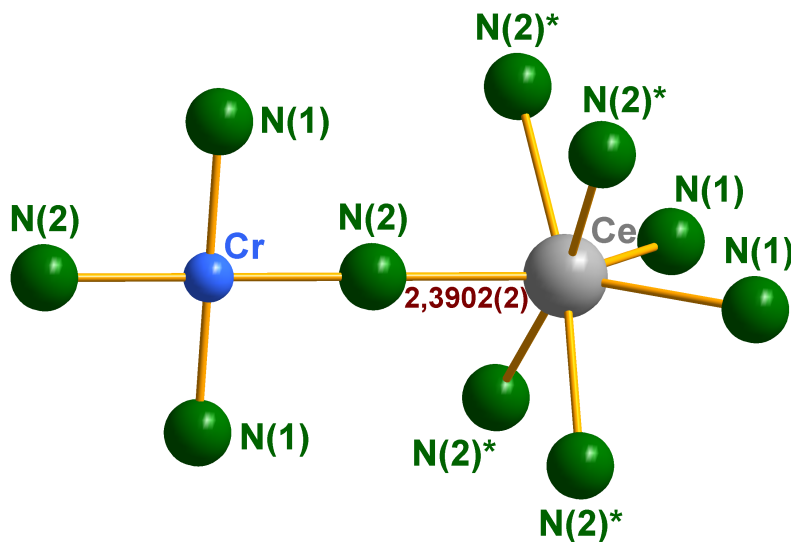


Abbildung 3.9: Koordinationsumgebungen von Cr und Ce in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Der kürzeste $\text{Ce} \cdots \text{N}(2)$ -Abstand (Å) ist rot eingezeichnet. Alle weiteren Abstände können der Tabelle 3.3 auf Seite 22 entnommen werden (Das Symbol „*“ kennzeichnet den längeren Abstand).

einem Elektronenübergang von $2p$ nach $5d$. Wie zu erwarten, zeigt CePO_4 einen scharfen Absorptionspeak mit einem Maximum bei 5729 eV (siehe Abbildung 3.10).

Im Gegensatz dazu wird für Ce^{IV} am Beispiel von CeO_2 ein doppelter Absorptionspeak beobachtet. Erklärt werden kann dies durch einen Mehrelektronenübergang [84]. Zunächst wird für Ce^{IV} mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^05d^06s^0$ gleichfalls ein Übergang von $2p$ nach $5d$ beobachtet. In Abbildung 3.10 ist der resultierende Absorptionspeak entsprechend mit Ce^{IV} gekennzeichnet. Um die hohe Oxidationsstufe für Cer zu stabilisieren, müssen die $4f$ - und $5d$ -Zustände kovalente Bindungsanteile zu den Liganden aufbauen. Dies geschieht noch begünstigt durch das Elektronendefizit in der L -Schale, indem ein Ligandenelektron auf einen $4f^1$ Energiezustand gezogen wird. Im Absorptionsspektrum für CeO_2 wird ein zweiter Absorptionspeak bei geringerer Energie mit einem Maximum bei 5739 eV beobachtet.

In guter Übereinstimmung werden diese beiden Absorptionspeaks auch für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ gefunden und deuten damit auf Ce^{IV} . Das erste Maximum ist im Vergleich zu CeO_2 um 3 eV zu niedrigerer Energie verschoben (5736 eV). Dies steht im Einklang mit den Berechnungen zur elektronischen Struktur und Bindungsanalyse für Ce_2CrN_3 . Hier werden signifikant bindende Ce···N Wechselwirkungen gefunden (siehe Abschnitt 3.3.5 auf Seite 28). XAS-Messungen an der Ce- $M_{4,5}$ - und Ce- L_3 -Kante für das isotyp kristallisierende $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ bestätigen gleichfalls den Valenzzustand Ce^{IV} [11].

3.3.4 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ werden SQUID-Messungen durchgeführt (siehe auch Abschnitt 2.5 auf Seite 8). Gemessen wird die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (Temperaturbereich: 2–300 K) für acht verschiedene Felder zwischen 500–50000 Oe. Die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt einen paramagnetischen Kurvenverlauf mit deutlicher Feldabhängigkeit bei kleineren Feldstärken. Eine Abnahme der Feldabhängigkeit bei höheren Feldstärken lässt auf eine ferromagnetische Verunreinigung schließen. In Abbildung 3.11 auf Seite 27 ist für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei höchsten Feldstärken aufgetragen. Um das effektive magnetische Moment zu bestimmen, wird das Curie-Weiss-Gesetz ($\chi = C/(T-\theta) + \chi_0$) zugrunde gelegt.

Unter der Annahme, dass $T \gg \theta$ ($T \geq 100$ K) ist, wird graphisch der temperaturunabhängige Beitrag χ_0 bestimmt. In Abbildung 3.12 auf Seite 28 ist dies für die drei höchsten Feldstärken verdeutlicht. Diese so erhaltenen χ_0 , aufgetragen über die Feldstärke H , ergeben nach einer weiteren linearen Extrapolation eine temperaturunabhängige Suszeptibilität $\chi_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ emu/mol für $H \rightarrow \infty$. Nach Abzug des temperaturunabhängigen Anteils

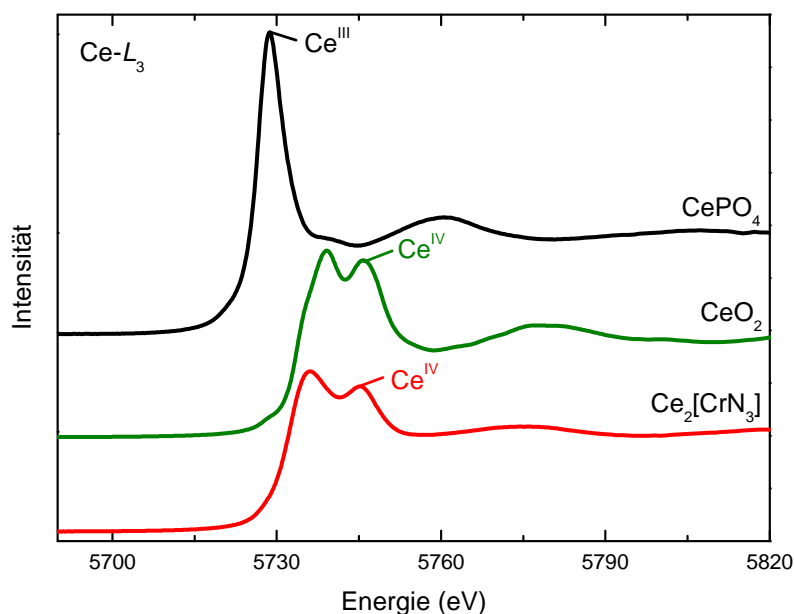


Abbildung 3.10: Die Abbildung zeigt die Absorptionsspektren an der Cer L_3 -Kante für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ und die Referenzsubstanzen CePO_4 und CeO_2 .

χ_0 von der Suszeptibilität χ kann für das verbleibende magnetische Moment ein Curie-Weiss-Verhalten im Temperaturbereich 2–30 K linear angepasst werden. Die daraus resultierenden magnetischen Kenngrößen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Man erhält für die höchste Feldstärke $H = 50000$ Oe ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 0,71 \mu_{\text{B}}$ (im Vergleich $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$: $0,53 \mu_{\text{B}}$). Dieser Wert liegt deutlich unter den Erwartungen für Ce^{III} ($\text{Ce}^{\text{III}}(4f^1)$: $\mu_{\text{eff}} = 2,5 \mu_{\text{B}}$ [19]). In Einklang mit der röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchung (XAS) deutet dies auf den Valenzzustand Ce^{IV} .

Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung, bei ausschließlicher Betrachtung des reinen Spinmagnetismus und unter der Annahme eines quadratisch planaren Ligandenfeldes, sind folgende effektive magnetische Momente für Chrom zu erwarten: $\text{Cr}^{1+}(\text{hs}) \mu_{\text{eff}} = 5,9 \mu_{\text{B}}$; $\text{Cr}^{1+}(\text{ls}) \mu_{\text{eff}} = 1,7 \mu_{\text{B}}$; $\text{Cr}^{2+}(\text{hs}) \mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_{\text{B}}$; $\text{Cr}^{2+}(\text{ls}) \mu_{\text{eff}} = 0 \mu_{\text{B}}$; $\text{Cr}^{3+}(\text{hs}) \mu_{\text{eff}} = 3,9 \mu_{\text{B}}$; $\text{Cr}^{3+}(\text{ls}) \mu_{\text{eff}} = 1,7 \mu_{\text{B}}$. Das gemessene effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 0,71 \mu_{\text{B}}$ liegt auch hier deutlich unter den Erwartungen für Cr^{I} und wird auf eine paramagnetische Verunreinigung zurückgeführt.

Tabelle 3.4: Magnetische Kenngrößen für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ für die drei höchsten angewendeten Feldstärken.

Magnetische Kenngrößen	30000 (Oe)	40000 (Oe)	50000 (Oe)
χ_0 (emu/mol)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
C (emu*K/mol)	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$
θ (K)	-4,2	-4,5	-4,2
μ_{eff} (Bohr-Magneton)	0,76	0,75	0,71

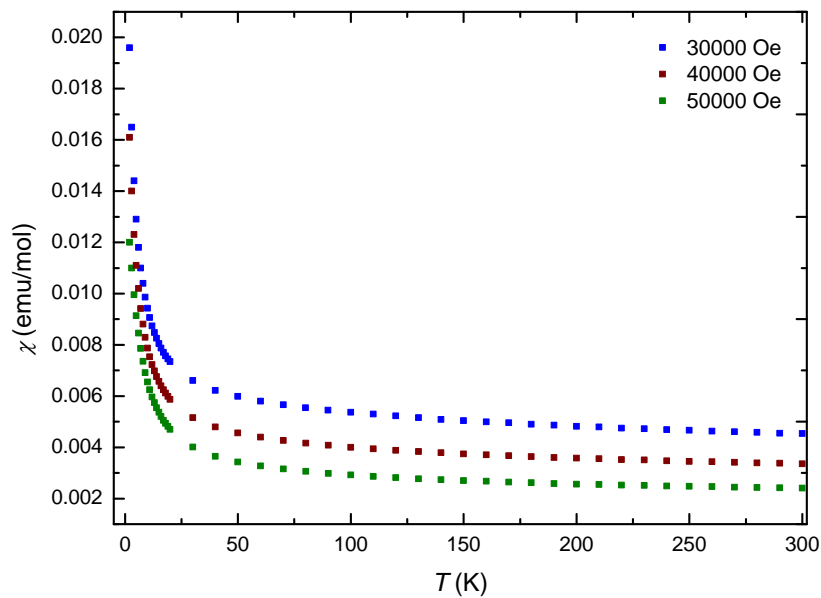


Abbildung 3.11: Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei höchsten angewendeten Feldstärken. Die diamagnetischen Kerninkremente aus [85] finden aufgrund ihrer viel geringeren Größe in diesem Fall keine Beachtung.

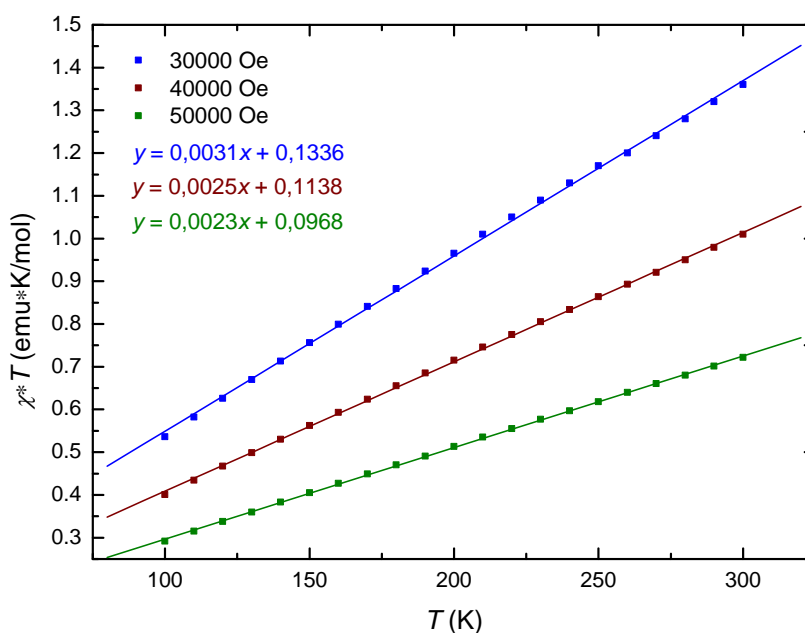


Abbildung 3.12: Der Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität für die Verbindung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ unabhängig von der Temperatur für die drei höchsten Feldstärken. Der Anstieg (m) der Geradengleichung entspricht jeweils χ_0 (emu/mol).

3.3.5 Berechnung der elektronischen Struktur und Bindungsanalyse

Die durchgeführten Berechnungen zur elektronischen Struktur für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ sind in den Abbildungen 3.13 bis 3.16 auf den Seiten 29 bis 31 dargestellt. Zum besseren Verständnis werden die Diagramme unterhalb des obersten besetzten Energieniveaus E_F (Fermi-Niveau) in zwei Bereiche unterteilt:

- Bereich 1: $-7 \text{ eV} < E < -2 \text{ eV}$
- Bereich 2: $-2 \text{ eV} < E < 0 \text{ eV}$.

Die Abbildung 3.13 zeigt die Zustandsdichte (DOS) für die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Das Fermi-Niveau E_F liegt deutlich innerhalb der Bänder. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ ein Metall ist. Im Bereich 1 der Zustandsdichte finden sich N($2p$) Majoritätszustände, die mit Cr($3d$) gut, aber weniger stark mit Ce($5d$) mischen. Diese können bindenden Orbitalwechselwirkungen zwischen Cr···N zugeordnet werden. Der Bereich 2 zeigt Cr($3d$) Majoritätszustände, die mit N($2p$) vermischt sind. Beim Vergleich beider Bereiche überwiegt der bindende Cr···N Anteil erheblich. Ce($5d$)

Zustände sind beigemischt. Ce ist als Ce^{IV} zu betrachten, da keine Ce Majoritätszustände besetzt werden. Dies steht im Einklang mit den röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen (XAS) und den SQUID-Messungen für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ (siehe Abschnitte 3.3.3 und 3.3.4 auf den Seiten 22 und 25).

Die Diagramme in den Abbildungen 3.14 und 3.15 auf Seite 30 zeigen bindende $\text{Ce} \cdots \text{N}$ Wechselwirkungen in beiden Bereichen. Dies ist insofern konsistent, da keine Ce-Majoritätsbänder dort besetzt sind.

Signifikant bindende Anteile vor allem im Bereich 2 aber auch im Bereich 1 werden für die $\text{Ce} \cdots \text{Cr}$ Orbitalwechselwirkungen (dargestellt in Abbildung 3.16 auf Seite 31) gefunden. Beschrieben wurde eine derartige Wechselwirkung bereits bei den Carbometallaten [86]. Diese bindenden Orbitalwechselwirkungen zwischen $\text{Ce} \cdots \text{Cr}$ sind geringer als die jeweiligen Wechselwirkungen mit Stickstoff.

Extended-“Hückel“- und LMTO-Rechnungen sind für die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ veröffentlicht [9]. Die Wechselwirkung $\text{Ce} \cdots \text{N}$ wird vereinfacht als ionisch-, die $\text{Mn} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung als polar kovalent angenommen. Nach Berechnungen zur Bindungsstärke mit COOP-Diagrammen werden die $\text{Mn} \cdots \text{N}_{\text{terminal}}$ -Wechselwirkung bevorzugt als Einfachbindung, die $\text{Mn} \cdots \text{N}_{\text{verbrückend}}$ -Wechselwirkung als Doppelbindung beschrieben.

Außerdem deuten die LMTO-Rechnungen auf Ce in der Oxidationsstufe IV. Die 5d-Orbitale sind unbesetzt, für das 4f-Orbital zeigt sich eine partielle Besetzung von 0,1 Elektron pro Ce-Ion. Formal ergeben sich daraus die Oxidationsstufen $\text{Ce}_2^{3,9+} \text{Mn}^{1,2+} \text{N}_3$.

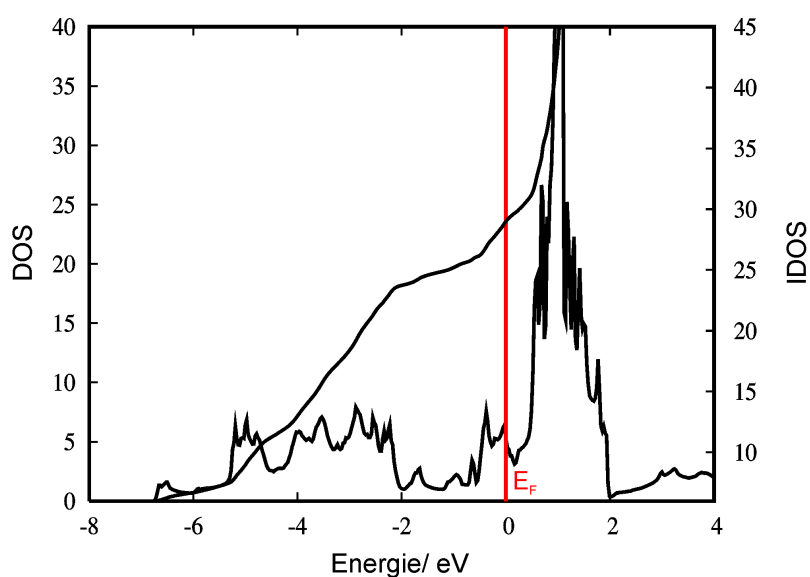


Abbildung 3.13: Zustandsdichte (DOS) für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau E_F .

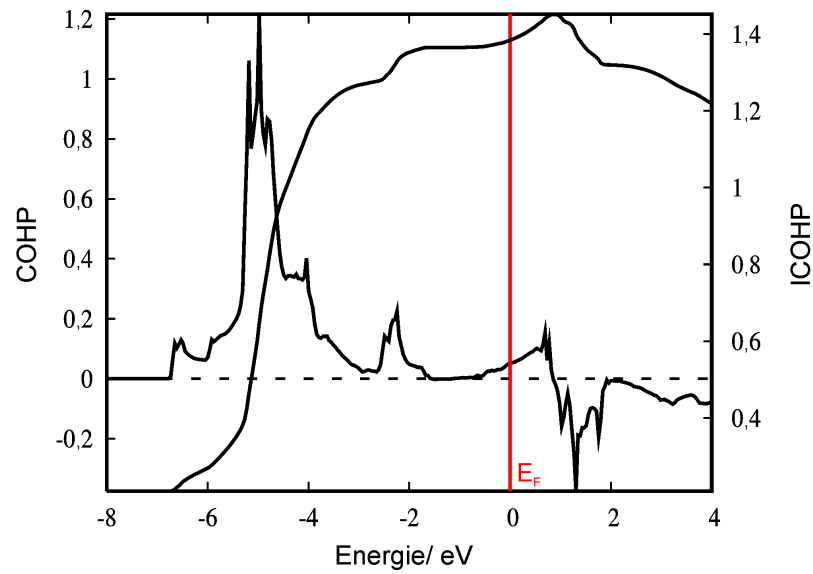


Abbildung 3.14: COHP-Diagramm für $\text{Ce} \cdots \text{N}_{\text{verbrückend}}$ -Wechselwirkungen in $[0,0,-1]$. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau E_F .

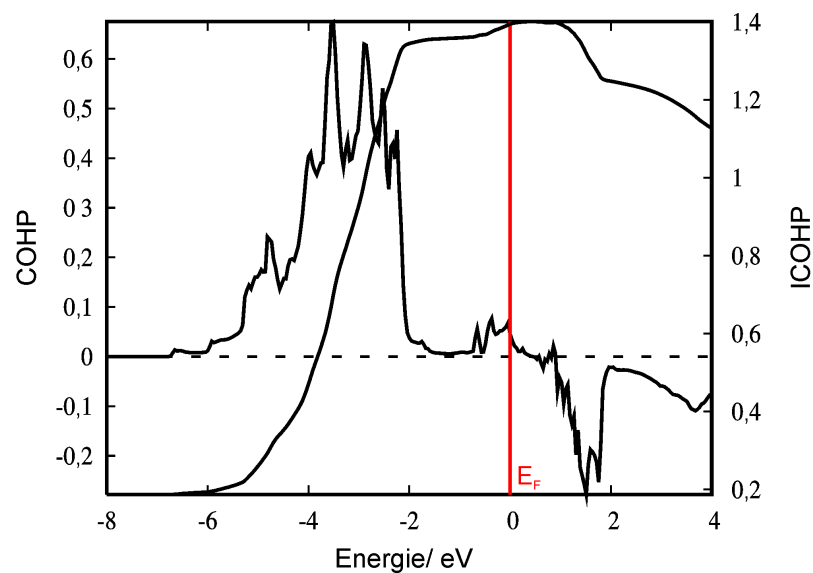


Abbildung 3.15: COHP-Diagramm für $\text{Ce} \cdots \text{N}_{\text{terminal}}$ -Wechselwirkungen in $[0,0,-1]$. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau E_F .

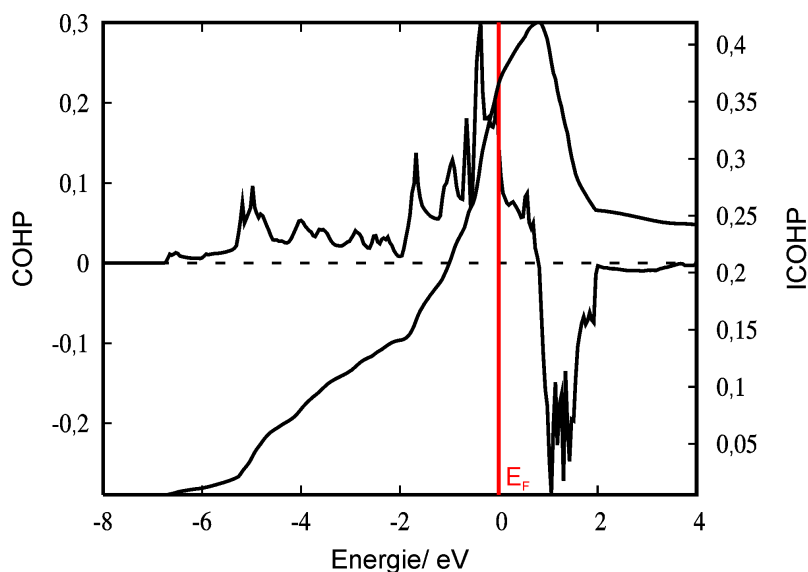


Abbildung 3.16: COHP-Diagramm für Ce-Cr-Wechselwirkungen in $[0,0,-1]$. Die rote Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau E_F .

3.4 Präparation weiterer Lanthanid-Übergangsmetall-Nitride

Nachdem es möglich ist, die Verbindungen der Zusammensetzung $Ce_2[MN_3]$ ($M = Cr, Mn$) zu synthetisieren, wird durch partielle Substitution oder Austausch einzelner Elemente versucht, neue Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung herzustellen. Zunächst werden die beiden Edukte der Zusammensetzung LaN und MoN analog zu den bereits beschriebenen Syntheseabläufen für CeN und CrN (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 14) synthetisiert. Eine in Abbildung 3.17 auf Seite 32 dargestellte DTA/TG-Messung für den Precursor MoN soll zeigen, bei welcher Temperatur Mo_2N gebildet wird. Dazu werden ca. 240 mg Substanz in einem Korundtiegel unter Argon-Atmosphäre auf 1273 K (Heizraten: 4 K/min) erhitzt und anschließend 180 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Messung zeigt den Beginn der Stickstoffabgabe bei ungefähr 910 K. Der über den gesamten Reaktionsverlauf bestimmte Masseverlust beträgt 5,61 %. Für eine vollständige Zersetzung von MoN zu Mo_2N ist ein Masseverlust von 6,37 % zu erwarten. Das im Anschluss aufgenommene Diffraktogramm zeigt jedoch elementares Molybdän und Mo_2N sowie MoO_2 (siehe Anhang B auf Seite 79). Das Phasendiagramm Molybdän — Stickstoff in Abbildung 3.18 auf Seite 33 zeigt eine Phasenbreite für Mo_2N . Eine Isotherme bei 1123 K führt zur Bildung von Molybdän. Bei allen durchgeführten Umsetzungen von LaN mit MoN (abgeschlossene Ni-Ampullen) im Temperaturbereich oberhalb 910 K und unterhalb 1123 K werden keine unbekannt Phasen erhalten. Interessanterweise findet man

nach mehrfachen Umsatz von LaN mit Molybdän bei 1073 K in quasistationärer Stickstoffatmosphäre (Wolfram-Tiegel) im Diffraktogramm Reflexe, die keiner literaturbekannten Verbindung zugeordnet werden können. Die Indizierung der Reflexe liefert die Zellparameter $a = 10,269 \text{ \AA}$, $b = 7,357 \text{ \AA}$, $c = 7,233 \text{ \AA}$ in orthorhombischer Metrik. Im Anhang C auf Seite 81 ist das Diffraktogramm dargestellt.

Ausgehend von der Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ wird versucht, dass Übergangsmetall partiell zu substituieren. Nach einem Vergleich der bekannten Ionenradien nach *Shannon* wäre eine Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{Cr}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{N}_3]$ denkbar [87]. Nach Einwaage verschiedener molarer Verhältnisse der binären Nitride, bildet sich bei 1173 K $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ als Hauptphase (neben den nicht umgesetzten Edukten). Oberhalb 1173 K wird $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ gebildet. Wie schon in [9] berichtet, sublimiert Mn oberhalb 1073 K, wo $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ sich zu bilden beginnt. Eine Substitution von Chrom durch Mangan ist aus kristallographischer Sicht wahrscheinlich, kann aber bisher präparativ nicht umgesetzt werden.

Versuche das Lanthanid ausgehend von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ durch andere Lanthanide ($L_n = \text{La, Pr, Nd, Eu}$) auszutauschen, führen nach der Umsetzung im Wesentlichen zu den Ausgangsstoffen (binäre Nitride). Für Praseodym wird die bereits bekannte Verbindung $\text{Pr}_3\text{Cr}_{(10-x)}\text{N}_{11}$ erhalten.

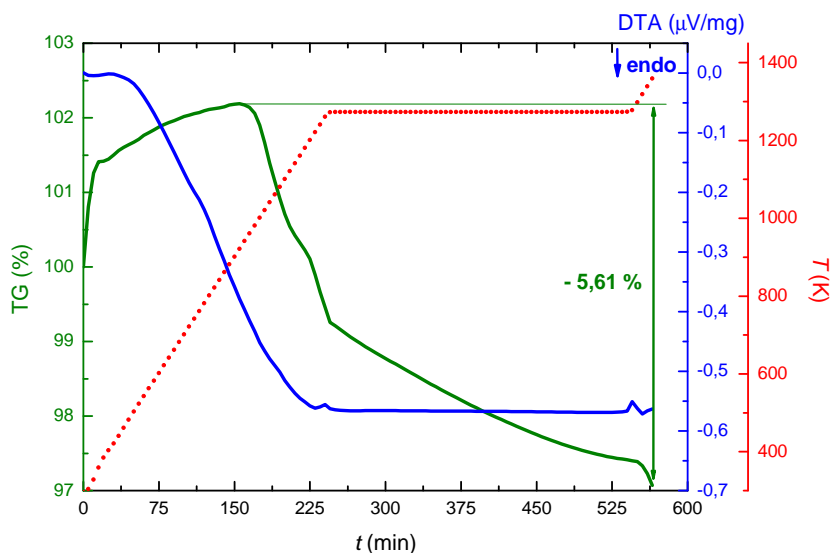


Abbildung 3.17: DTA/TG-Messung für MoN: Dargestellt sind die DTA- und TG-Kurve für MoN bei einer Heizrate von 4 K/min auf 1273 K, eine anschließende Isotherme (180 min) und eine erneute Aufheizung auf 1373 K (gleiche Heizrate). In Summe ergibt sich ein Masseverlust von 5,61 %.

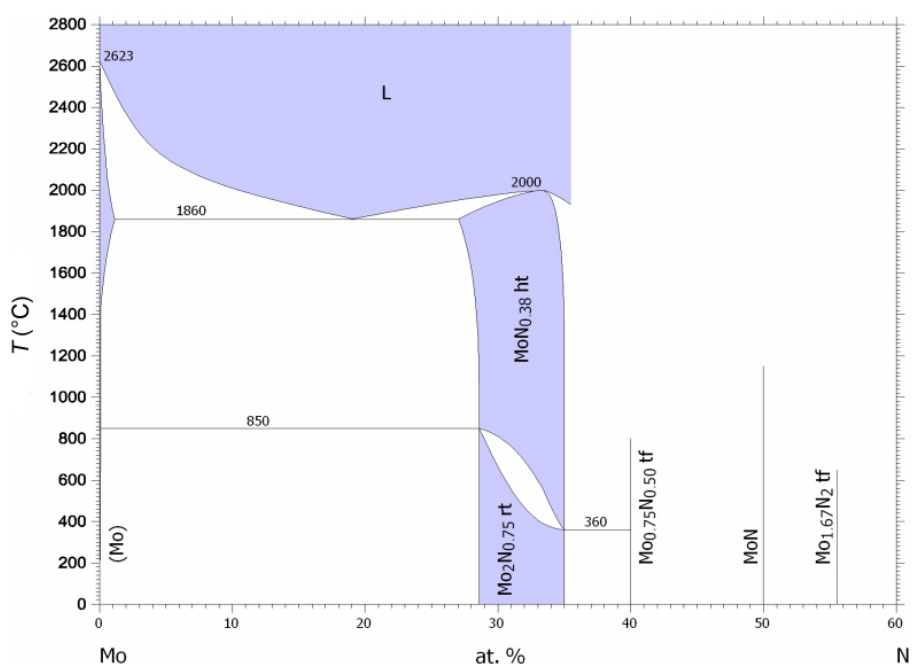


Abbildung 3.18: Phasendiagramm Molybdän — Stickstoff [88].

3.5 Zur Existenz quaternärer Lanthanoid-Nitrid-Halogenide

Ausgehend von der Verbindung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, neue Nitrid-Halogenide zu synthetisieren. Denkbar sind zwei Möglichkeiten, wie Halogenid-Ionen in die Struktur von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ eingebracht werden können.

Mit einem Fluorid-Ionenradius (KZ = 6) von $1,33 \text{ \AA}$ [87] ist eine F^-/N^{3-} Substitution denkbar (Nitrid-Ionenradius mit KZ = 6: $1,50 \text{ \AA}$ [89]). Zwei Beispiele aus der Literatur zeigen, wie Substitutionen im Anionenteilgitter zu interessanten physikalischen Eigenschaften führen können. So kann zum Beispiel durch Variation des $\text{O}^{2-}/\text{N}^{3-}$ -Verhältnisses die Bandlücke und folglich die Farbe einer Verbindung $\text{Ca}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TaO}_{(2-x)}\text{N}_{(1+x)}$ geändert werden [90]. Eine andere Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{(2+x)}$ wird in der Literatur als erstes supraleitendes Oxid-Fluorid beschrieben [91].

Denkbar wäre des Weiteren die Bildung einer Interkalationsverbindung mit Fluorid-Ionen zwischen den in hexagonaler Stapelabfolge angeordneten $\frac{1}{\infty}[\text{MnN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Strängen in *b*-Richtung. Unter Berücksichtigung des bekannten mittleren $\text{Ce}\cdots\text{F}$ -Abstandes von $2,44 \text{ \AA}$ für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CeN}_{0,36}\text{F}_{1,96}$ [69], sollte eine Vergrößerung der Elementarzelle von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ nach der Fluorierung zu beobachten sein.

Um die Frage zu klären, ob Halogenid-Ionen in die Struktur der Verbindung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$

eingebaut werden können, werden verschiedene molare Verhältnisse Cer, Mangan und CeF_4 in Tantaltiegel eingewogen und unter quasistationärer Stickstoff-Atmosphäre bei 1173 K mehrere Tage getempert. Das Diffraktogramm in Abbildung 3.19 zeigt neben der Verbindung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ zu einem Hauptanteil die bereits genannte Verbindung der Zusammensetzung $\text{CeN}_{0,36}\text{F}_{1,96}$. Ein Einbau von Fluorid-Ionen in die Struktur von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ kann nach keiner Umsetzung beobachtet werden. Synthesen unter analogen Bedingungen mit CeCl_3 als Halogenidträger zeigen nahezu phasenrein die bereits bekannte Verbindung Ce_2NCl_3 [70]. In Abbildung 3.20 auf Seite 35 wird dies verdeutlicht.

In einem weiteren Syntheseansatz wird die zuvor hergestellte Verbindung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ in einem Korundschiffchen innerhalb von vier Stunden auf 573 K erhitzt. Dabei wird F_2 -Gas über die Probe geleitet. Das resultierende Produkt weist oberflächlich eine gelb-grüne Färbung auf. Das im Anschluss aufgenommene Diffraktogramm zeigt das Reaktionsprodukt als röntgenamorph.

In einer sich im Druck befindlichen Publikation stellen die Autoren ein neues quaternäres Nitrid-Fluorid der Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$ vor [65]. Die Synthese gelingt über Tieftemperaturfluorierung im Temperaturbereich von 368–388 K. Dabei wird die zuvor hergestellte Verbindung $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ in einem Gasstrom aus 10 % F_2 in N_2 15 Minuten lang umgesetzt. Das erhaltene Produkt ist zu ca. 50 % mit dem Ausgangsprodukt verunreinigt. Neutronenbeugungsdaten liefern die Zellparameter $a = 3,8554(4) \text{ \AA}$ und $c = 13,088(4) \text{ \AA}$ (tetragonal, $P4/nmm$, 129) und führen zur Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$. Durch eine Einlagerung von Fluorid-Ionen wird eine verzerrte oktaedrische Koordinationsphäre für Mangan (ein Fluorid- und fünf Stickstoff-Ionen) beobachtet. Die Substitution von N^{3-} -Ionen durch F^- -Ionen schließen die Autoren aus.

Als weitere Synthesemöglichkeit für $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$ wird eine Festkörperreaktion mit den Ausgangsstoffen $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ und CuF_2 genannt. Damit scheinen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen mit den Ausgangsstoffen CeF_4 und CeCl_3 durchaus Potenzial für die Herstellung neuer quaternärer Nitrid-Halogenide zu haben.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 3 wurden Untersuchungen zu Lanthanoid-Übergangsmetall-Nitriden vorgestellt. Erstmals konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als mikrokristallines Pulver hergestellt werden. Die Synthese gelang aus einem Gemenge von CeN und CrN im molaren Verhältnis 2:1 in einer abgeschlossenen Ni-Ampulle bei 1323 K. Eingehende DTA-Untersuchungen am Precursor CrN zeigten eine anfangs starke, später verlangsamte Stickstoffabgabe. Ein kinetischer Einfluss auf die Reaktion wird deutlich. Cr_2N entsteht

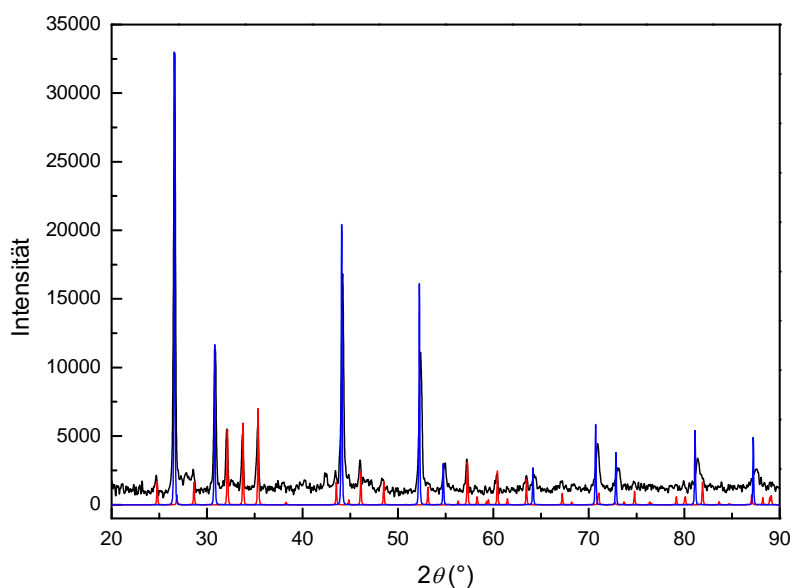


Abbildung 3.19: Diffraktogramm nach der Umsetzung von Ce- und Manganmetall mit CeF₄ bei Zimmertemperatur (Röntgenbeugung, Flachbettrager, Belichtungszeit 30 min); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm CeN_{0,36}F_{1,96} (blau), berechnetes Diffraktogramm Ce₂[MnN₃] (rot).

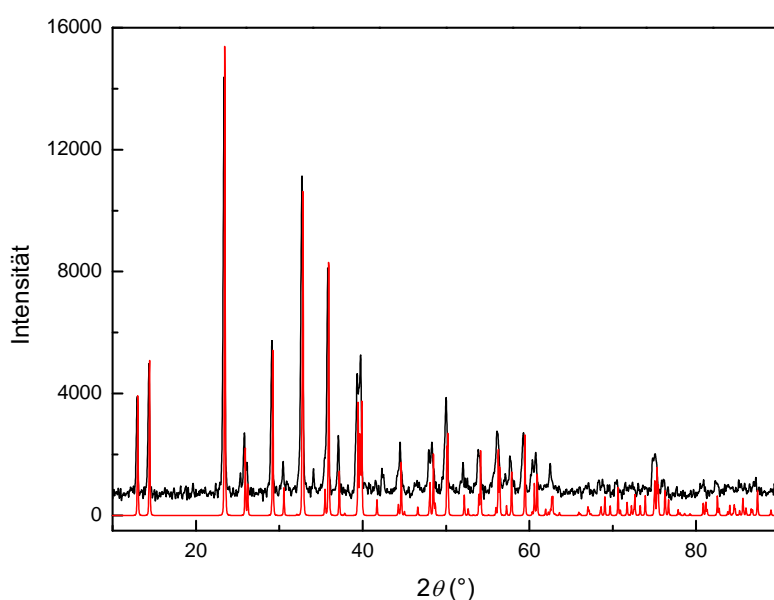


Abbildung 3.20: Diffraktogramm nach der Umsetzung von Ce- und Manganmetall mit CeCl₃ bei Zimmertemperatur (Röntgenbeugung, Flachbettrager, Belichtungszeit 30 min); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm Ce₂NCl₃ (rot).

als Zwischenprodukt und zerfällt vermutlich weiter zu elementarem Chrom. Die Reduktion zu Chrom-Metall während der Synthese von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ wird als Grund für eine geringe Verunreinigung durch nicht umgesetztes CeN angenommen. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver und einer im Anschluss durchgeführten Rietveld-Verfeinerung konnte das Strukturmodell für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ verfeinert werden. $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ und $A_2[\text{MN}_3]$ ($A = \text{U}, \text{Th}; M = \text{Cr}, \text{Mn}$) im Raumgruppentyp $Immm$ (Nr.71) ($a = 3,7856(1) \text{ \AA}$, $b = 3,4088(2) \text{ \AA}$ und $c = 12,5127(4) \text{ \AA}$). Den Metallen in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ werden basierend auf Messungen der magnetischen Suszeptibilität, Röntgenabsorptionsspektren an der Ce- L_{III} -Kante und Berechnungen zur elektronischen Struktur und Bindungsanalyse formal die Oxidationsstufen $\text{Ce}^{IV}[\text{Cr}^I\text{N}_3]$ zugeordnet. Diese ungewöhnliche Kombination $\text{Ce}^{IV}/\text{Cr}^I$ ist unter Berücksichtigung der bekannten Standard-Elektrodenpotenziale der Redoxsysteme in Lösung unerwartet ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: $E^0 = 1,61 \text{ V}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$: $E^0 = 0,41 \text{ V}$). Im Anschluss durchgeführte theoretische und physikalische Untersuchungen weisen jedoch auf die gewählten Oxidationsstufen hin. Röntgenabsorptionsspektren an der L_3 -Kante für Cer zeigen den gleichen gepaarten Absorptionspeak wie CeO_2 als Referenzsubstanz. SQUID-Messungen ergeben einen temperaturunabhängigen Beitrag $\chi_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$. Nach Abzug dieses Beitrags wird nach Curie-Weiss ein für Ce^{III} viel zu kleines magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 0,71 \mu_B$ errechnet. Die Berechnung der elektronischen Struktur und Bindungsanalyse zeigt bindende $\text{Cr} \cdot \cdot \text{N}$ und $\text{Ce} \cdot \cdot \text{N}$ Wechselwirkungen. Für Cer werden keine Majoritätszustände besetzt. Das heißt, Cer ist als Ce^{IV} zu betrachten.

In folgenden Arbeiten muss versucht werden, $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ vollständig phasenrein zu synthetisieren. Für noch ausstehende Leitfähigkeitsmessungen wird für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ in Einklang zu den Berechnungen zur elektronischen Struktur und Bindungsanalyse metallisches Verhalten erwartet. Die schwarze Farbe und die Strukturverwandtschaft von $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ zum Metall $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ [9] unterstützen diese Erwartung.

Der Austausch der Metallspezies in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ ist präparativ schwierig. Nach dem Umsatz von LaN und MoN im stöchiometrischen Verhältnis 2:1, wurden nicht literaturbekannte Reflexlagen im Diffraktogramm gefunden. Deren Indizierung führte zu einer Elementarzelle in orthorhombischer Metrik mit den folgenden Zellparametern: $a = 10,269 \text{ \AA}$, $b = 7,357 \text{ \AA}$, $c = 7,233 \text{ \AA}$. Die Existenz von $\text{Ce}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}_3]$ kann bisher präparativ nicht bestätigt werden, da sich $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ bereits dort zersetzt, wo $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ sich zu bilden beginnt.

Die Vermutungen im Rahmen dieser Arbeit zur Existenz quaternärer Nitrid-Halogenide haben sich kürzlich bestätigt. Über eine Tieftemperaturfluorierung von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ gelang den Autoren [65] die Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$. Nach einer Festkörperreaktion von $\text{Ce}_2[\text{MnN}_3]$ mit CuF_2 zeigte sich gleichfalls das Re-

aktionsprodukt. Hier ist davon auszugehen, dass gleiche Reaktionen mit $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als Ausgangsstoff zu weiteren neuen Verbindungen führen. Die in Abschnitt 3.5 auf Seite 33 vorgestellten Festkörperreaktionen mit den entsprechenden Lanthanoid-Halogeniden und $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als Ausgangsverbindungen, sollten bei geringeren Reaktionstemperaturen wiederholt werden.

KAPITEL 4

Zwei lithium-reiche Nitrid-Chalkogenide der Zusammensetzung Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$)

4.1 Einleitung

Lithium-reiche ternäre Nitride mit Elementen der fünften bis siebenten Hauptgruppe sind bisher vergleichsweise wenig untersucht. Die größte Gruppe bilden die Lithium-Nitridhalogenide. Erste Beschreibungen dieser Verbindungsklasse gehen bis in die sechziger Jahre zurück [92–94]. Mittlerweile existieren eine Vielzahl weiterer Verbindungen unterschiedlichster Zusammensetzung [13, 95–102]. Besonders interessant ist die Tatsache, dass einige Vertreter der Lithium-Nitridhalogenide als Lithium-Ionenleiter beschrieben werden [14–17, 103–105]. Die höchste Leitfähigkeit wird bei einer Verbindung der Zusammensetzung Li_5NCl_2 ($>10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 423 K) beobachtet [14, 17].

Als Vertreter aus der Gruppe der Lithium-Pniktid-Nitride sind zwei Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ zu nennen. Während $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ im monoklinen Raumgruppentyp $C2/c$ (15) kristallisiert, ist für $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ der Raumgruppentyp und die Zusammensetzung nicht gesichert. Lösungsansätze existieren für Elementarzellen in orthorhombischer und tetragonaler Metrik [106].

Für die Lithium-Chalkogenid-Nitride existieren derzeit drei Verbindungen der Zusammensetzung Li_9NS_3 [107], Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 [12]. Eine Verbindung aus der Gruppe der Lithium-Nitridhalogenide mit der Zusammensetzung $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ zeigt ein gleiches stöchiometrisches Verhältnis der Atome in der Anionenteilstruktur wie in Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$). $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ kristallisiert kubisch flächenzentriert in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ [13] und wird als Lithium-Ionenleiter postuliert [17].

Weitere in diesem Zusammenhang interessante Verbindungen sind die Argyrodite (abgeleitet vom Mineral Argyrodite Ag_8GeS_6 [108, 109]) $\text{Li}_{7-\delta}\text{PS}_{6-\delta}\text{X}_\delta$ ($X = \text{Cl}: \delta = ?; X = \text{Br}: \delta = 0,63; X = \text{I}: \delta = 1$) [110, 111] und $\text{Li}_{7-\delta}\text{PSe}_{6-\delta}\text{X}_\delta$ ($X = \text{Cl}: \delta = 0,31; X = \text{Br}: \delta =$

?; $X = 1$: $\delta = 0,7$) [112]. Die Hochtemperaturmodifikationen dieser Verbindungen kristallisieren analog zu $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ im Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$. Für diese Verbindungen kann mit Hilfe von ^7Li -NMR-spektroskopischen- und Impedanz-spektroskopischen Untersuchungen eine Dynamik für die Lithium-Ionen nachgewiesen werden.

Aufgrund strukturchemischer Zusammenhänge wird erwartet, dass auch für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 eine Mobilität innerhalb der Lithium-Teilstruktur existiert.

4.2 Reaktionsplanung und Synthese

Zur physikalischen Charakterisierung und zur Klärung der Frage, ob für die Lithium-Ionen eine Dynamik existiert, werden Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 als mikrokristalline Pulver synthetisiert. Zur Syntheseplanung werden vorab DTA-Untersuchungen durchgeführt. Dazu werden maximal 30 mg Lithium und Selen respektive Tellur im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in geschlossenen DTA-Tiegeln (Niob) auf 773 K (Se) respektive 873 K (Te) erhitzt (Heizrate: 2 K/min). In zwei weiteren Experimenten wird Li_3N im molaren Verhältnis entsprechend der ternären Zielzusammensetzung dazugegeben und jeweils auf 1173 K erhitzt (Heizrate: 10 K/min). Alle Messungen werden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 auf den Seiten 42 und 43 sind die DTA-Kurven dargestellt. Für die beiden Umsetzungen von Lithium mit Chalkogenid (Se, Te) werden zwei endotherme Peaks bei 453 K und 449 K beobachtet, welche dem Schmelzpunkt von Lithium (456 K [113]) zugeordnet werden können. Danach folgt jeweils ein stark exothermes Signal, welches die Bildung von Li_2Se bei 490 K respektive Li_2Te bei 691 K anzeigt. Die über einen Onset bestimmte Temperatur für die Bildung von Li_2Se stimmt mit dem Schmelzpunkt für Selen (493 K [114]) gut überein. Die Bildung von Li_2Te wird bei einer deutlich höheren Temperatur (691 K) und 28 K unterhalb des Schmelzpunktes von Tellur (719 K [115]) beobachtet. Begründet werden kann dies durch eine Erniedrigung des chemischen Potentials der beteiligten Elemente, verursacht durch höhere Temperaturen und das bereits in flüssiger Form vorliegende Lithium.

Für die beiden Experimente mit Li_3N wird gleichfalls die Bildung der binären Phasen Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet. Für Li_2Se respektive Li_2Te werden exotherme Signale beginnend bei 450 K und 703 K beobachtet. Die Bildung der binären Phasen zusammen mit Li_3N beginnt für Selen bei etwas niedrigerer Temperatur, für Tellur bei etwas höherer, im Vergleich zu den Reaktionen ohne Li_3N . Beide exotherme Signale verlaufen außerdem über einen größeren Temperaturbereich, was auf die Zugabe von Li_3N und auf die höhere Heizrate zurückzuführen ist.

Die Messungen in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen kein Signal für die Bildung der ternären Zielverbindungen. Dies deutet darauf hin, dass deren Bildung kinetisch gehemmt

oder über einen größeren Temperaturbereich erfolgt. Gezeigt werden kann aber, dass zunächst die binären Verbindungen Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) in situ gebildet werden. Aus diesem Grund werden diese als Edukte verwendet.

Die Synthese von Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 gelingt nach Einwaage von Li_3N und Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) im molaren Verhältnis 2:1 bei 1023 K in abgeschlossenen Tantal-Ampullen. Phasenreines Lithium-Nitrid bildet sich aus den Elementen im Hochfrequenzofen und anschließendem Tempern bei 873 K über 48 h im Röhrenofen. Die Lithium-Chalkogenide Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) entstehen ebenfalls aus den Elementen bei 573 und 773 K in geschlossenen Tantal-Ampullen. Nach den Synthesen der ternären Verbindungen wird ein orangefarbenes Pulver, dargestellt in den Abbildungen 4.3 und 4.4 auf Seite 43, erhalten. Nach den chemischen Analysen resultieren die folgenden Zusammensetzungen: $\text{Li}_{7,90(6)}\text{Se}_{1,00(1)}\text{N}_{2,05(6)}\text{O}_{0,025(1)}$ ($w_{\text{Li}} = 33,60 \pm 0,24 \%$, $w_{\text{Se}} = 48,41 \pm 0,25 \%$, $w_{\text{N}} = 17,62 \pm 0,51 \%$, $w_{\text{O}} = 0,25 \pm 0,01 \%$) und $\text{Li}_{8,03(6)}\text{Te}_{1,00(1)}\text{N}_{2,18(4)}\text{O}_{0,0017(4)}$ ($w_{\text{Li}} = 24,94 \pm 0,18 \%$, $w_{\text{Te}} = 57,07 \pm 0,61 \%$, $w_{\text{N}} = 13,66 \pm 0,25 \%$, $w_{\text{O}} = 0,12 \pm 0,03 \%$). Die Tellur-Verbindung unterscheidet sich durch einen etwas dunkleren Farbton von der entsprechenden Verbindung mit Selen. Beide Verbindungen sind unter atmosphärischen Bedingungen nicht stabil und zeigen nach nur wenigen Minuten eine schwarze Färbung. Ein im Anschluss aufgenommenes Diffraktogramm zeigt das Reaktionsprodukt als röntgenamorph.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Strukturverfeinerung am Pulver

Zur Strukturbestimmung von Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 werden zunächst Röntgenbeugungsexperimente (Kapillare, 14 h) durchgeführt. Eine anschließende Verfeinerung der Daten gibt Aufschluss über die Lage der Schweratome in den genannten Zusammensetzungen. Wenn die Lage von Leichtatomen (Li, N) gegenüber schwereren Elementen (Se, Te) bestimmt werden soll, ist der Einbezug von Neutronenbeugungsdaten angezeigt. Im Unterschied zur Röntgenstrahlung (Beugung an der Elektronenhülle) wird Neutronenstrahlung am Atomkern gebeugt. Die Atomformfaktoren sind für die einzelnen Atomkerne spezifisch. Für verlässliche Beugungsdaten ist ein ausreichend großer Unterschied der Streulängen der in der Verbindung enthaltenen Elemente wichtig (Li: $-1,9$ fm, N: $9,36$ fm, Se: $7,97$ fm, Te: $5,8$ fm). Manchmal von nachteiliger Wirkung ist der Umstand, dass die Atomformfaktoren aus der Neutronenbeugung im Vergleich zur Röntgenbeugung nicht von $\sin \theta / \lambda$ abhängen und damit zu höheren Beugungswinkeln nicht abfallen. Damit sind verstärkt Abbrucheffekte bei Fourier-Synthesen zu erwarten. Zudem kann die Deutung der Patterson-Synthesen

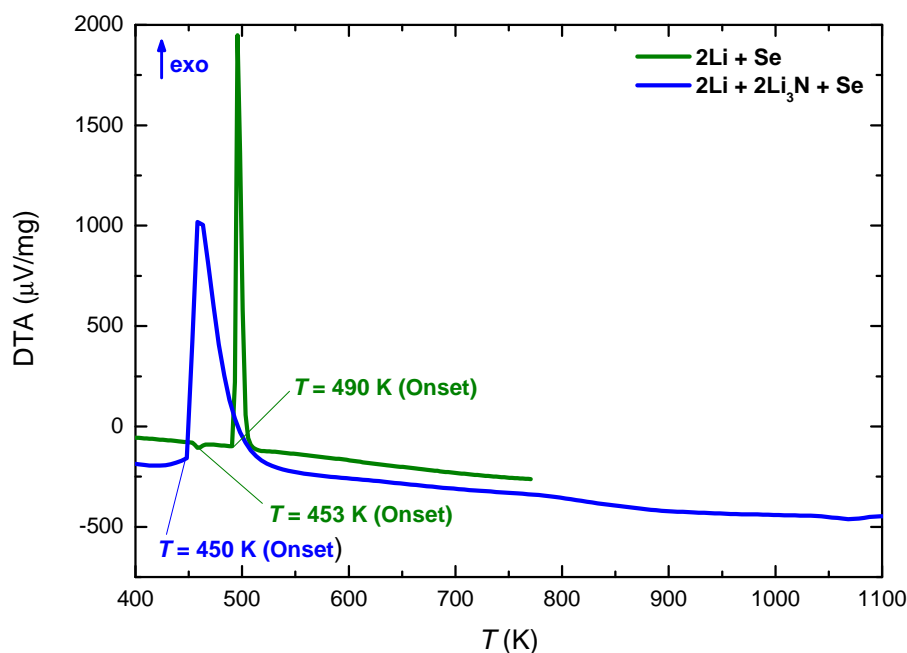


Abbildung 4.1: DTA-Messung für die Umsetzung von $2\text{Li} + \text{Se}$ bei einer Heizrate von $2 \text{ K}/\text{min}$ auf 773 K (grün) und für die Umsetzung von $2\text{Li} + 2\text{Li}_3\text{N} + \text{Se}$ bei einer Heizrate von $10 \text{ K}/\text{min}$ auf 1173 K (blau).

erschwert werden, da einige Atome negative Atomformfaktoren haben können.

Neutronenbeugungsdaten werden für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 bei $3, 50, 100, 150, 200, 250$ und 300 K aufgenommen. Wenn sowohl Röntgenbeugungsdaten als auch Neutronenbeugungsdaten zur Verfügung stehen, bietet es sich an, gekoppelte Rietveldverfeinerungen durchzuführen. Bei Röntgenbeugungsexperimenten leisten die Chalkogenide in den oben genannten Zusammensetzungen aufgrund ihrer Elektronenzahl den größten Streubeitrag. In Neutronenbeugungsexperimenten wird der größte Beitrag von Stickstoff (Streulänge: $9,36 \text{ fm}$) beobachtet. Mehrere vorab durchgeführte Verfeinerungszyklen führen zu den besten Ergebnissen bei einer Gewichtung beider Datensätze im Verhältnis $50:50$. Aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeiten der Atomformfaktoren aus beiden Beugungsexperimenten sind die Gütefaktoren gekoppelter Verfeinerung in der Regel etwas schlechter als die getrennten Verfeinerungen. In den Abbildungen [4.5](#) bis [4.8](#) auf den Seiten [44](#) bis [46](#) sind die Ergebnisse der gekoppelten Rietfeld-Verfeinerungen für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 bei 300 K dargestellt. Alle weiteren Rietveld-Verfeinerungen auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten bei unterschiedlichen Temperaturen sind für Li_8SeN_2 im Anhang [D](#) auf Seite [83](#), für Li_8TeN_2 im Anhang [E](#) auf Seite [91](#) zusammengefasst.

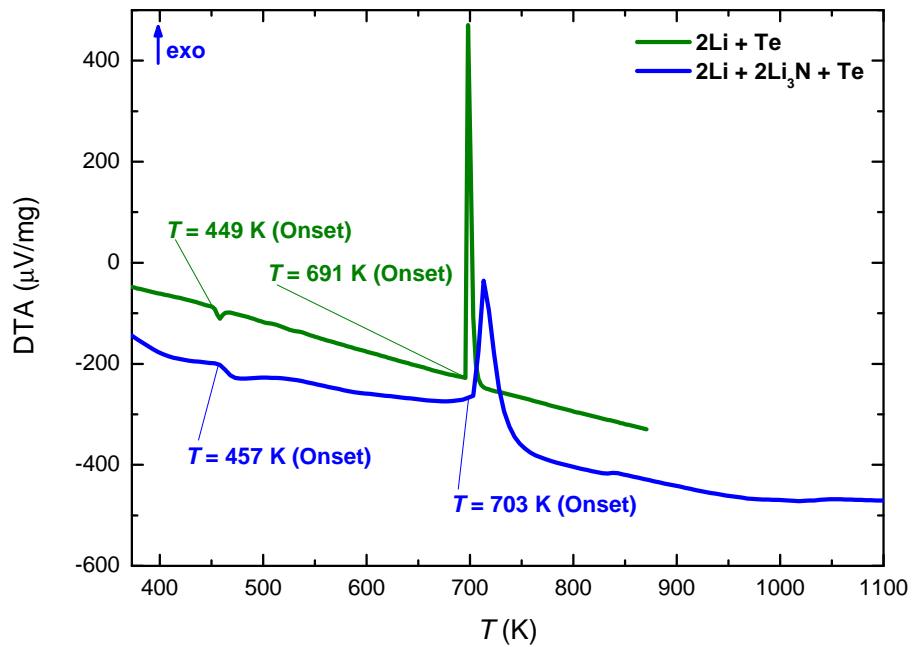


Abbildung 4.2: DTA-Untersuchung für die Umsetzung von $2\text{Li} + \text{Te}$ bei einer Heizrate von 2 K/min auf 873K (grün) und für die Umsetzung von $2\text{Li} + 2\text{Li}_3\text{N} + \text{Te}$ bei einer Heizrate von 10 K/min auf 1173K (blau).



Abbildung 4.3: homogenes mikrokristallines Pulver von Li_8TeN_2 .

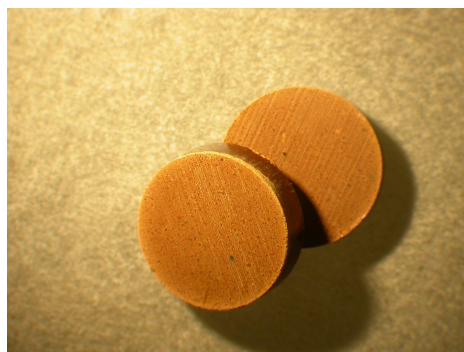


Abbildung 4.4: Zwei Pulverpresslinge von Li_8TeN_2 (Pressmatrize $\varnothing = 8\text{ mm}$, Pressdruck ca. 49 kN).

Im Anschluss ist es möglich, ein vollständiges Strukturmodell für Li_8SeN_2 respektive Li_8TeN_2 aufzustellen. Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 kristallisieren isotyp im tetragonalen Raumgruppentyp $I4_1md$ (109). Während der Strukturlösung ist es jedoch nicht ausgeschlossen, dass zunächst eine höher symmetrische Übergruppe gewählt wird. Die Verfeinerung auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten führt zunächst zum zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $I4_1/amd$ (141). Im Neutronenbeugungsdiffraktogramm in Abbildung 4.9 auf Seite 47 wird aber ein Reflex $hkl: 310$ gefunden. Für $a \perp [001]$ müsste $hkl: 310$ ausgelöscht sein (zonale Auslöschungsbedingung $hk0$ mit $h \neq 2n$) [116]. Somit kann der zentrosymmetrische Raumgruppentyp $I4_1/amd$ (141) ausgeschlossen werden.

Aufgrund des geringen Streubeitragers der Lithium-Ionen wird der Reflex $hkl: 310$ nur im Neutronenbeugungsdiffraktogramm sichtbar (vergleiche Abbildungen 4.5 und 4.7). Dies unterstreicht noch einmal die Notwendigkeit von Neutronenbeugungsdaten für die richtige Strukturbeschreibung der lithium-reichen Nitrid-Chalkogenide. Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z -Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten. Dies entspricht einer Verschiebung des Strukturmodells um ungefähr $|1/8|$ entlang $[001]$.

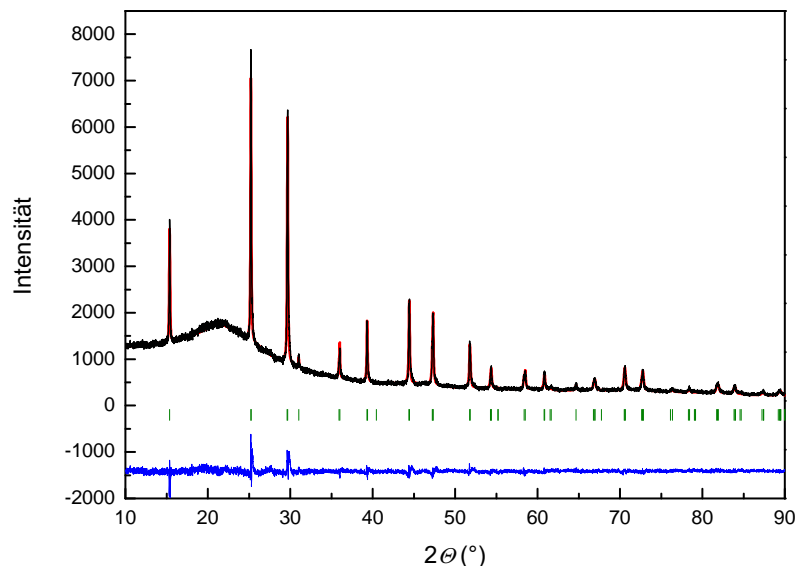


Abbildung 4.5: Ergebnis der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung für Li_8SeN_2 bei 300 K (Röntgendiffraktogramm); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

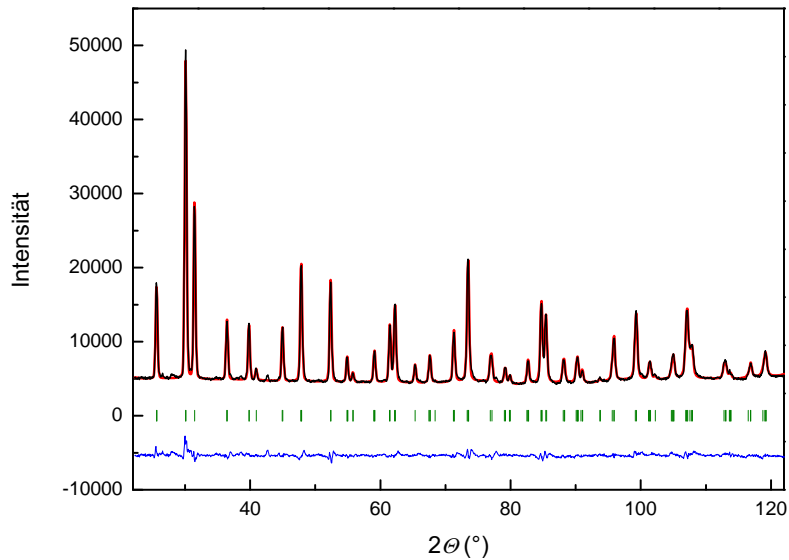


Abbildung 4.6: Ergebnis der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung für Li_8SeN_2 bei 300 K (Neutronendiffraktogramm); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

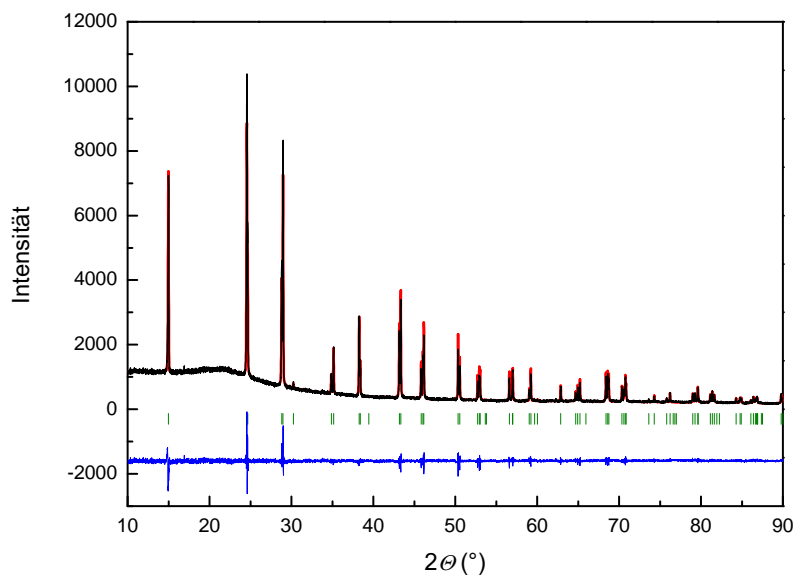


Abbildung 4.7: Ergebnis der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung für Li_8TeN_2 bei 300 K (Röntgen-diffraktogramm); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

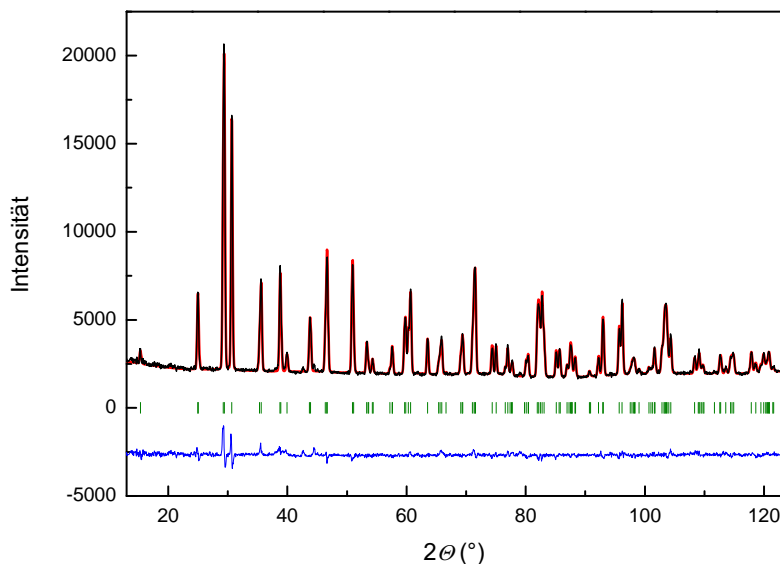


Abbildung 4.8: Ergebnis der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung für Li_8TeN_2 bei 300 K (Neutronendiffraktogramm); gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

4.3.2 Strukturdaten und Interpretation

4.3.2.1 Strukturmodell für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2

Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 kristallisieren isotyp im tetragonalen Raumgruppentyp $I4_1md$ (109) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für Li_8SeN_2 ergeben sich Elementarzellparameter von $a = 7,0481(2) \text{ \AA}$, $c = 9,9948(4)(1) \text{ \AA}$, $V = 496,50(3) \text{ \AA}^3$ bei 300 K. Für Li_8TeN_2 ergeben sich aufgrund eines größeren Ionenradiuses für Tellur die Elementarzellparameter $a = 7,2166(1) \text{ \AA}$, $c = 10,2841(1) \text{ \AA}$ und folglich ein um etwa 7,3 % größeres Volumen $V = 535,59(1) \text{ \AA}^3$. Für beide Zusammensetzungen zeigen die Zellparameter gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [12]. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten, Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, isotropen Auslenkungsparameter und wichtigen Bindungsabstände sind für Li_8SeN_2 in den Tabellen 4.1 bis 4.3 auf den Seiten 47 bis 48, für Li_8TeN_2 in den Tabellen 4.4 bis 4.6 auf den Seiten 49 bis 50 zusammengefasst. Ergänzend befindet sich eine weitere Zusammenfassung der kristallographischen Daten, Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, isotropen Auslenkungsparameter und wichtigen Bindungsabstände ermittelt aus Neutronenbeugungsdaten bei 3 K für beide oben genannten Zusammensetzungen im Anhang F auf Seite 99.

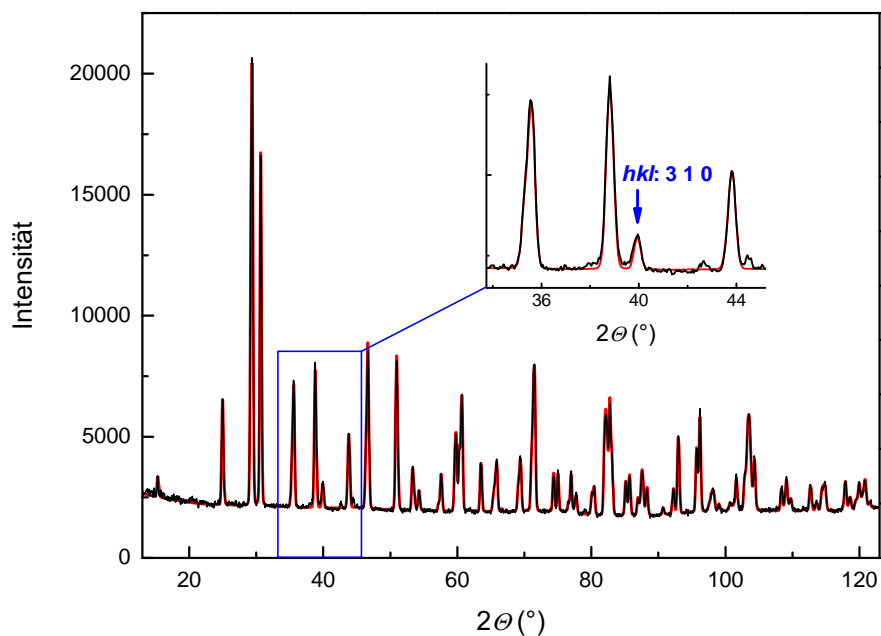


Abbildung 4.9: Neutronendiffraktogramm nach der gekoppelten Rietveldverfeinerung für Li_8TeN_2 bei 300 K. Der Reflex $hkl: 3\ 1\ 0$ (blau) muss für $a \perp [001]$ ausgelöscht sein (zonale Auslöschungsbedingung $h\ k\ 0$ mit $h \neq 2n$) [116].

Tabelle 4.1: Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8SeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K).

Parameter	Formeleinheit	Li_8SeN_2 (Röntgenbeugung)	Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung)
Masse pro Formeleinheit			162,5 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe			tetragonal, $I4_1md$
Zellparameter		$a = 7,0481(2)\ \text{Å}$; $c = 9,9948(4)\ \text{Å}$; $V = 496,50(3)\ \text{Å}^3$	
Formeleinheit/Zelle			$Z = 4$
Dichte			$\rho = 2,1738\ \text{g/cm}^3$
Temperatur			$T = 300\ \text{K}$
Wellenlänge		$\lambda = 1,540598\ \text{Å}$	$\lambda = 1,54858\ \text{Å}$
Absorptionskoeffizient		$\mu = 0,2$	$\mu = 0,9$
Messbereich 2θ		$10,06 - 89,99^\circ$	$22,3 - 125^\circ$
Schrittweite		0,01	0,05
Anzahl Profilpunkte		7994	2055
Anzahl Parameter			33
Anzahl Strukturparameter			15
χ^2			11,4

weiter auf der nächsten Seite...

Fortsetzung...

Gütefaktoren	$R_{\text{Bragg}} = 9,75$ $R_{\text{F}} = 10,6$	$R_{\text{Bragg}} = 5,71$ $R_{\text{F}} = 3,83$
--------------	--	--

Tabelle 4.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2678(3)	0	0,77(4)
Se	4a	0	0	0,8983(5)	1,22(7)
Li(1)	16c	0,772(1)	0,183(2)	0,077(1)	2,3(1)
Li(2)	8b	1/2	0,152(2)	0,199(2)	3,3(3)
Li(3)	4a	1/2	0	0,949(3)	2,9(5)
Li(4)	4a	1/2	0	0,398(3)	3,2(6)

Tabelle 4.3: Bindungsabstände für Li_8SeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K). Zum Vergleich sind interatomare Abstände literaturbekannter Verbindungen aufgeführt. Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand und steht im Zusammenhang mit den Abbildungen 4.12 und 4.15 auf den Seiten 53 und 54.

Abstände (Å)	Literaturdaten (Å)	
N···Li(1) (2×)	2,15(1)	Li···N (α - Li_3N , Li: KZ = 2): 1,939 [4]
N···Li(1)* (2×)	2,17(1)	Li···N (α - Li_3N , Li: KZ = 3): 2,130 [4]
N···Li(2) (2×)	2,02(1)	
N···Li(2)*	2,15(2)	
N···Li(3)	1,955(8)	
N···Li(4)	2,20(2)	
Se···Li(1) (4×)	2,73(1)	Li···Se (Li_2Se , Se: KZ = 8): 2,605 [117]
Se···Li(1)* (4×)	2,84(1)	
Se···Li(4)	2,50(4)	
Li···Li	$\geq 2,14(2)$	Li···Li (α - Li_3N , Li: KZ = 3): 2,106 [4]
Se···N	$\geq 3,990(4)$	

Tabelle 4.4: Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8TeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K).

Parameter	Formeleinheit	Li_8TeN_2 (Röntgenbeugung)	Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung)
Masse pro Formeleinheit		211,14 g/mol	
Kristallsystem, Raumgruppe		tetragonal, $I4_1md$	
Zellparameter		$a = 7,2166(1) \text{ \AA}$; $c = 10,2841(1) \text{ \AA}$; $V = 535,59(1) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheit/Zelle		$Z = 4$	
Dichte		$\rho = 2,6183 \text{ g/cm}^3$	
Temperatur		$T = 300 \text{ K}$	
Wellenlänge		$\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,54858 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient		$\mu = 0,2$	$\mu = 0,9$
Messbereich 2θ		$10,06 - 89,99^\circ$	$12,3 - 124^\circ$
Schrittweite		0,01	0,05
Anzahl Profilpunkte		7994	2235
Anzahl Parameter		34	
Anzahl Strukturparameter		15	
χ^2		3,17	
Gütefaktoren		$R_{\text{Bragg}} = 6,13$ $R_{\text{F}} = 6,40$	$R_{\text{Bragg}} = 5,71$ $R_{\text{F}} = 3,51$

Tabelle 4.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{ \AA}^2)$
N	8b	1/2	0,2686(2)	0	1,20(2)
Te	4a	0	0	0,8969(3)	0,93(3)
Li(1)	16c	0,7541(8)	0,1871(9)	0,0787(6)	1,7(1)
Li(2)	8b	1/2	0,157(1)	0,193(1)	2,5(1)
Li(3)	4a	1/2	0	0,957(1)	2,9(3)
Li(4)	4a	1/2	0	0,373(1)	3,7(4)

Tabelle 4.6: Bindungsabstände für Li_8TeN_2 (gekoppelt verfeinert, 300 K). Zum Vergleich sind interatomare Abstände literaturbekannter Verbindungen aufgeführt. Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand und steht in Zusammenhang mit den Abbildungen 4.12 und 4.15 auf den Seiten 53 und 54.

Abstände (Å)		Literaturdaten (Å)
$\text{N}\cdots\text{Li}(1)$ (2×)	2,090(6)	$\text{Li}\cdots\text{N}$ ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 2): 1,939 [4]
$\text{N}\cdots\text{Li}(1)^*$ (2×)	2,225(6)	$\text{Li}\cdots\text{N}$ ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,130 [4]
$\text{N}\cdots\text{Li}(2)$ (2×)	2,098(8)	
$\text{N}\cdots\text{Li}(2)^*$	2,15(1)	
$\text{N}\cdots\text{Li}(3)$	1,990(3)	
$\text{N}\cdots\text{Li}(4)$	2,10(1)	
$\text{Te}\cdots\text{Li}(1)$ (4×)	2,910(6)	$\text{Li}\cdots\text{Te}$ (Li_2Te , Te: KZ = 8): 2,807 [117]
$\text{Te}\cdots\text{Li}(1)^*$ (4×)	2,956(6)	
$\text{Te}\cdots\text{Li}(4)$	2,81(1)	
$\text{Li}\cdots\text{Li}$	$\geq 2,17(1)$	$\text{Li}\cdots\text{Li}$ ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,106 [4]
$\text{Te}\cdots\text{N}$	$\geq 4,231(1)$	

Die Verfeinerung ergibt sechs unterschiedliche kristallographische Positionen, vier für Lithium und je eine für Stickstoff und Selen/Tellur (siehe Tabellen 4.2 und 4.5 auf den Seiten 48 und 49). Die im Anschluss geführte Strukturdiskussion erfolgt auf Grundlage der gekoppelten Verfeinerung am Beispiel von Li_8TeN_2 .

In der Verbindung der Zusammensetzung Li_8TeN_2 bildet Stickstoff ein drei-dimensionales Netzwerk allseitig eckenverknüpfter Tetraeder als charakteristisches Strukturmotiv. Die Tetraeder sind unbesetzt und mit $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen von 3,3175(5) bis 3,8736(5) Å stark verzerrt. In Abbildung 4.10 auf Seite 52 ist ein Ausschnitt des Tetraedernetzwerkes dargestellt. In den durch das Netzwerk generierten Hohlräumen befinden sich die Lithium- und Tellur-Atome. Tellur nimmt dabei eine Position nahe dem Zentrum eines Friauf-Polyeders ein (siehe dazu auch Abschnitt 4.3.2.2 auf Seite 51). Die Lithium-Ionen koordinieren um die Stickstoff-Atome. Für Stickstoff ergibt sich daraus eine ungewöhnlich hohe Koordinationszahl (N: KZ = 9). Dies verdeutlicht ein Vergleich mit den Stickstoff-Koordinationszahlen anderer Lithium-Nitrid-Chalkogeniden/Halogeniden: Li_6NBr_3 : KZ = 6 [97, 100], $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$: KZ = 7 [95], Li_9NS_3 : KZ = 8 [107], $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$: KZ = 7 und 8 [13]. Die Abbildung 4.11 auf Seite 52 zeigt einen Ausschnitt aus dem Strukturmodell von Li_8TeN_2 , in der das eben Beschriebene verdeutlicht wird.

In Abbildung 4.12 auf Seite 53 ist die erste Koordinationssphäre der Stickstoff-Atome

noch einmal gesondert dargestellt. Das Koordinationspolyeder entspricht einem verzerrten, einfach überkappten, quadratischen Antiprisma, dargestellt in Abbildung 4.13 auf Seite 53. Die interatomaren Abstände für $\text{Li} \cdots \text{N}$ liegen zwischen $2,090(6)$ und $2,225(6)$ Å und sind damit im Mittel etwas größer als für $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ bekannt ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$: $1,939\text{--}2,130$ Å, siehe auch Tabelle 4.6). Die Betrachtungen der nächsten Nachbaratome um die vier kristallographischen Positionen der Lithium-Ionen zeigen unterschiedliche Koordinationsumgebungen. Unter Berücksichtigung der oben genannten $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ -Abstände und $\text{Li} \cdots \text{Te}$ -Abständen im Bereich $2,81(1)\text{--}2,956(6)$ Å (interatomarer Abstand $\text{Li} \cdots \text{Te}$ in Li_2Te : $2,84$ Å) wird für $\text{Li}(1)$ eine vierfach Koordination durch zwei Tellur- und zwei Stickstoff-Atome gefunden. $\text{Li}(2)$ und $\text{Li}(3)$ werden dreifach respektive zweifach durch Stickstoff koordiniert. Für $\text{Li}(4)$ ergibt sich eine dreifach Koordination durch zwei Stickstoff- und ein Tellur-Atom.

Augrund der Größe und des damit verbundenen Coulomb-Potentials von Tellur ist davon auszugehen, dass interatomare Wechselwirkungen auch oberhalb der $\text{Li} \cdots \text{Te}$ -Abstände im Bereich $2,81(1)\text{--}2,956(6)$ Å zu berücksichtigen sind. Unter Annahme kovalenter Bindungsanteile sind nach dem VSEPR-Konzept ideale Bindungswinkel für zweifach- respektive dreifach-Koordination von 180° (linear) und 120° (trigonal planar) zu erwarten. Für $\text{Li}(2)$ und $\text{Li}(3)$ wird eine deutliche Abweichung zu diesen Winkeln gefunden. So beträgt der $\text{N} \cdots \text{Li}(3) \cdots \text{N}$ -Winkel $154,13(3)^\circ$, einer der $\text{N} \cdots \text{Li}(2) \cdots \text{N}$ -Winkel $105,416(1)^\circ$. Unter Berücksichtigung eines $\text{Li}(3) \cdots \text{Te}$ -Abstandes von $3,19(1)$ Å und eines $\text{Li}(2) \cdots \text{Te}$ -Abstandes von $3,24(1)$ Å, kann die erste Koordinationssphäre um $\text{Li}(3)$ durch eine 2+1-Koordination, die erste Koordinationssphäre um $\text{Li}(2)$ durch eine 3+1-Koordination beschrieben werden. In Abbildung 4.14 auf Seite 53 wird die erste Koordinationssphäre um die vier kristallographischen Lithium-Positionen verdeutlicht. Die beiden langen $\text{Li}(2) \cdots \text{Te}$ -Abstände sind gestrichelt hervorgehoben.

Unter Berücksichtigung der $\text{Li} \cdots \text{Te}$ -Abstände im Bereich von $2,81(1)\text{--}2,956(6)$ Å wird Tellur, wie in Abbildung 4.15 auf Seite 54 dargestellt, von neun Lithium-Ionen koordiniert. Das Koordinationsmotiv entspricht dem eines stark gestreckten, einfach überkappten Würfels.

4.3.2.2 Kristallographischer Zusammenhang zu der kubischen Lavesphase MgCu_2

Analog zu den Argyroditen $\text{Li}_{7-\delta}\text{PS}_{6-\delta}\text{X}_\delta$ ($X = \text{Cl}$: $\delta = ?$; $X = \text{Br}$: $\delta = 0,63$; $X = \text{I}$: $\delta = 1$) [110, 111], $\text{Li}_{7-\delta}\text{PSe}_{6-\delta}\text{X}_\delta$ ($X = \text{Cl}$: $\delta = 0,31$; $X = \text{Br}$: $\delta = ?$; $X = \text{I}$: $\delta = 0,7$) [112] und zum lithium-reichen Nitrid-Halogenid $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ [13] kann die Anionenteilstruktur von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) als hierarchische Variante der kubischen Laves-Phase MgCu_2 interpretiert werden. MgCu_2 kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit $Z = 8$ Formel-

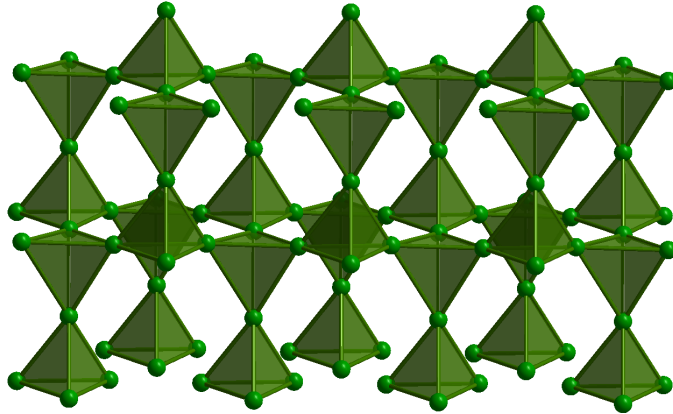


Abbildung 4.10: Ausschnitt aus dem drei-dimensionalen Netzwerk allseitig eckenverknüpfter Tetraeder gebildet durch Stickstoff in Li_8TeN_2 . Die Tetraeder erscheinen mit $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen 3,3175(5) bis 3,8736(5) Å stark verzerrt. Die Tetraederzentren bleiben unbesetzt.

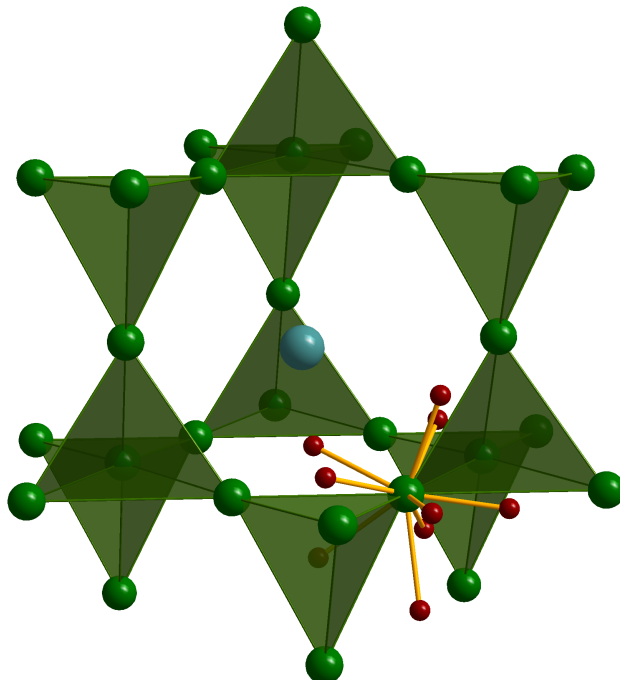


Abbildung 4.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Li_8TeN_2 . Tellur befindet sich nahe dem Zentrum der generierten Hohlräume. Zusätzlich ist die erste Koordinationsphäre für Stickstoff gebildet durch Lithium dargestellt.

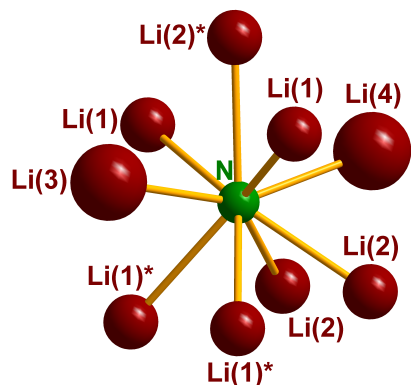


Abbildung 4.12: Koordinationspolyeder um Stickstoff gebildet durch Lithium. Interatomare Abstände sind aus Tabelle 4.6 auf Seite 50 zu entnehmen (Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand). Isotrope Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % angegeben.

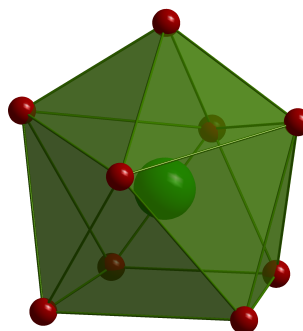


Abbildung 4.13: Koordinationspolyeder um Stickstoff gebildet durch neun Lithium-Ionen im Motiv eines verzerrten, einfach überkappeten, quadratischen Antiprismas.

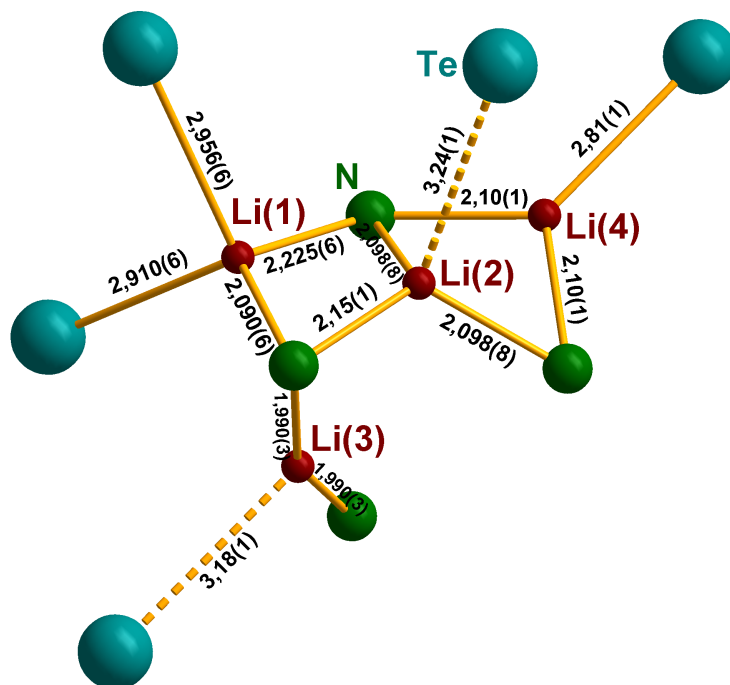


Abbildung 4.14: Dargestellt sind die Koordinationssphären für die vier kristallographisch unterschiedlichen Lithium-Ionen am Beispiel von Li_8TeN_2 . Für Li(3) und Li(2) wird eine 2+1-Koordination respektive 3+1-Koordination beschrieben. Die dafür verantwortlichen $\text{Li}\cdots\text{Te}$ -Abstände sind gestrichelt hervorgehoben. Alle Abstände sind in (\AA) angegeben.

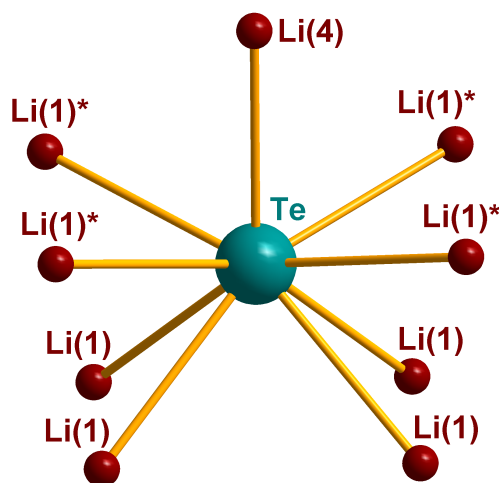


Abbildung 4.15: Koordinationsumgebung von Tellur mit $\text{Li}\cdots\text{Te}$ -Abständen im Bereich von $2,81(1) - 2,956(6)$ Å. Das Koordinationsmotiv entspricht dem eines stark gestreckten, einfach überkappten Würfels. Interatomare Abstände sind aus Tabelle 4.6 auf Seite 50 zu entnehmen (Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand).

einheiten pro Elementarzelle. Die Kupfer-Atome bilden ein dreidimensionales Netzwerk allseitig eckenverknüpfter Tetraeder. Die Magnesium-Atome befinden sich innerhalb der Hohlräume des Netzwerkes. Wird Kupfer durch Stickstoff respektive Magnesium durch Chalkogenid E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) substituiert, ergibt sich das gleiche Strukturmotiv wie bereits für die Anionenteilstruktur von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) beschrieben. Ausgehend von dem Strukturmodell der Verbindung der Zusammensetzung Li_8TeN_2 wird in den Abbildungen 4.18 bis 4.20 auf Seite 57 der geometrische Zusammenhang zu den Laves-Phasen verdeutlicht. Nach Betrachtung des Strukturausschnitts generiert durch die ersten beiden Stickstoff-Koordinationssphären um Tellur ist es möglich, ein verzerrtes Tetraeder dargestellt in Abbildung 4.18 zu zeichnen. Nach Abstumpfung aller Ecken des Tetraeders folgt das aus den Laves-Phasen bekannte Friauf-Polyeder, wie in Abbildung 4.19 dargestellt. Das zu den archimedischen Körpern gehörende Polyeder mit Koordinationszahl $\text{KZ} = 12$ ist gleichfalls zu den Tetraedern etwas verzerrt. Unter Einbezug der nächstgelegenen Tellur-Atome um das Zentralatom des Friauf-Polyeders (gleichfalls Tellur), ergibt sich ein 4-fach überkapptes Friauf-Polyeder mit Koordinationszahl $\text{KZ} = 12 + 4$. Die Tellur-Atome ordnen sich tetraedrisch um das Tellur-Atom im Zentrum des Polyeders. In Abbildung 4.20 wird dies verdeutlicht.

Im Folgenden wird der Raumgruppentyp $Fd\bar{3}m$ durch Symmetriereduktion in den Raumgruppentyp $I4_1md$ überführt. Mit Hilfe eines Bärnighausen Stammbaums wird die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den beiden Raumgruppentypen in Abbildung 4.16 verdeutlicht [116, 118]. Ausgehend von $Fd\bar{3}m$ (Laves-Phase MgCu_2) ergibt sich

über einen translationsgleichen Abstieg vom Index drei der neue tetragonale Raumgruppentyp $I4_1/amd$. Dafür müssen die Achsen und die Atomkoordinaten neu berechnet werden. Die neuen Achsen ergeben sich aus $[1/2(\mathbf{a}-\mathbf{b}), 1/2(\mathbf{a}+\mathbf{b}), \mathbf{c}]$, die Atomkoordinaten aus $[(x-y), (x+y), z]$ (siehe auch Abbildung 4.16).

Ein weiterer translationsgleicher Abstieg vom Index zwei führt zum Verlust der Zentrosymmetrie und zum Raumgruppentyp $I4_1/md$ entsprechend dem Strukturmodell für Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$). Die neuen Atomkoordinaten mit $[1/2, (-y+1/2), (z+1/2)]$ entsprechen denen, die für die Verbindungen Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) verfeinert werden. Beim Vergleich mit den Atomkoordinaten aus den Tabellen 4.2 und 4.5 auf den Seiten 48 und 49 ist darauf zu achten, dass aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten wird. Dies entspricht einer Verschiebung des Strukturmodells um ungefähr $|1/8|$ entlang $[001]$. Entsprechend dem translationsgleichen Abstieg vom Index drei wird in Abbildung 4.17 noch einmal der Zusammenhang zwischen den beiden Bravais-Gittern kubisch-flächenzentriert und tetragonal-raumzentriert verdeutlicht.

4.3.2.3 Neutronenbeugung im Temperaturbereich 3 – 300 K

Die gekoppelten Verfeinerungen für die Verbindungen Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) bei Raumtemperatur zeigen für einige Lithium-Ionen relativ große isotrope Auslenkungsparameter ($>3 \text{ \AA}^2$). Um das Strukturmodell zu verbessern und den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, werden für Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) Neutronenbeugungsdaten bei 3, 50, 100, 150, 200, 250 und 300 K aufgenommen. Die Neutronendiffraktogramme, Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter basierend auf Rietveldverfeinerungen befinden sich für Li_8SeN_2 im Anhang D auf Seite 83, für Li_8TeN_2 im Anhang E auf Seite 91. Aus der Verfeinerung der Neutronenbeugungsdaten bei 3 K resultieren die besten Gütefaktoren für beide Verbindungen. Für diese beiden Verfeinerungen sind die kompletten kristallographischen Daten, Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten, isotropen Auslenkungsparameter und interatomaren Abstände in Anhang F auf Seite 99 zusammengefasst. Für alle anderen Temperaturen sind die wichtigsten Verfeinerungsdaten wie Zellparameter und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 in den Tabellen 4.7 und 4.8, für Li_8TeN_2 in den Tabellen 4.10 und 4.11 auf Seite 59 zusammengestellt. Alle weiteren Parameter sind identisch zu den jeweiligen Neutronenbeugungsdaten bei 3 K.

In den Abbildungen 4.21 bis 4.26 auf den Seiten 60 und 61 sind die Zellparameter und die c/a -Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur für Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) dargestellt. Die Zellparameter bleiben bei 3 und 50 K für beide Verbindungen nahezu konstant und steigen zu höheren Temperaturen stetig an. Gleiches Verhalten wird für die

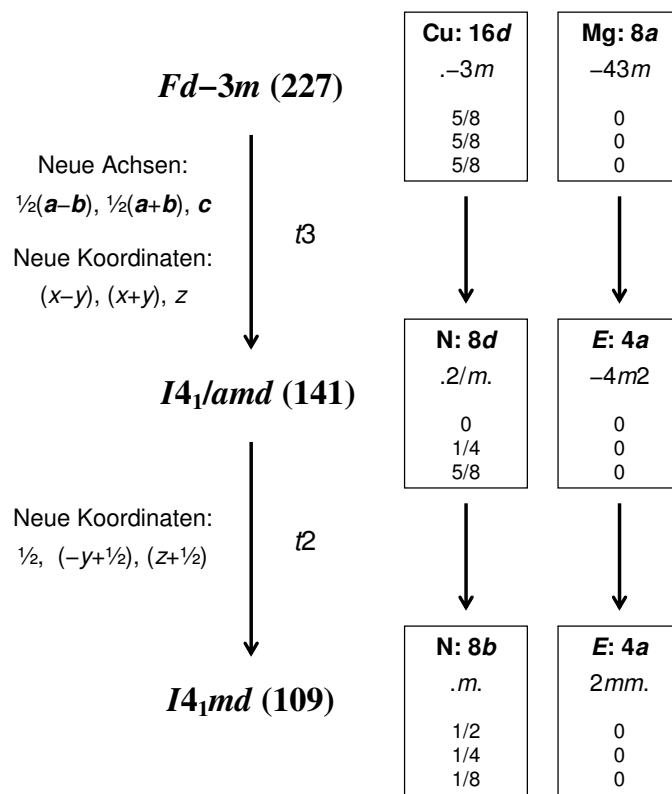


Abbildung 4.16: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppentypen $Fd\bar{3}m$ und $I4_1/m d$ [119]. Zu Anfang werden die kristallographischen Atompositionen der kubischen Laves-Phase MgCu_2 verwendet. Die Kupfer-Atome werden durch Stickstoff, die Magnesium-Atome durch E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) ersetzt. Die Atomlagen nach der Symmetriereduktion entsprechen denen in den Tabellen 4.2 und 4.5 auf den Seiten 48 und 49. Beim Vergleich ist darauf zu achten, dass aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps die z -Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten wird. Dies entspricht einer Verschiebung des Strukturmodells um ungefähr $|1/8|$ entlang $[001]$.

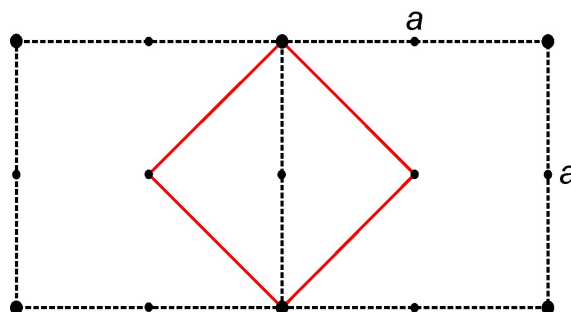


Abbildung 4.17: Zusammenhang zwischen den Bravais-Gittern kubisch-flächenzentriert (schwarz) und tetragonal-raumzentriert (rot), die kubisch-flächenzentrierte Zelle ist zweifach dargestellt (Blickrichtung entlang $[001]$, kleinere schwarze Punkte entsprechen den Schnittpunkten der Flächendiagonalen). Der neue Zellparameter berechnet sich aus $a/\sqrt{2}$, das Zellvolumen halbiert sich entsprechend.

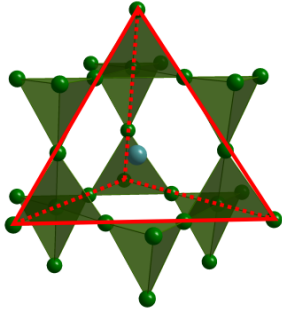


Abbildung 4.18: Ausschnitt aus dem Strukturmodell von Li_8TeN_2 , Tetraeder (rot) um Tellur gezeichnet entlang ausgewählter Kanten des Stickstoff-Tetraedernetzwerkes.

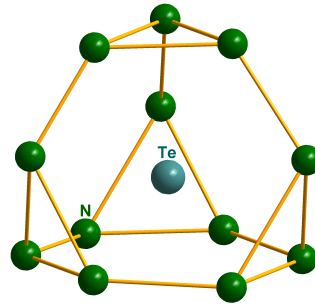


Abbildung 4.19: Ausschnitt aus dem Strukturmodell von Li_8TeN_2 , verzerrtes Friauf-Polyeder (KZ = 12) mit Tellur als Zentralatom.

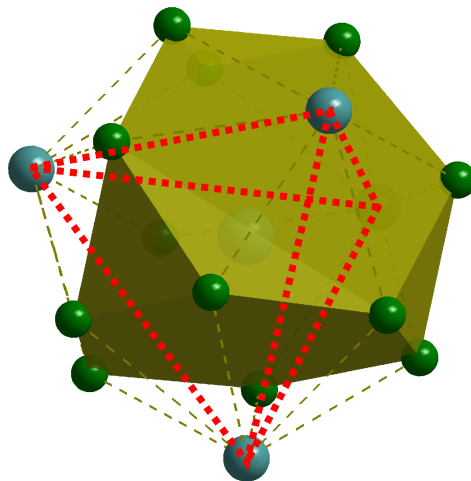


Abbildung 4.20: Verzerrtes, 4-fach überkappedes Friauf-Polyeder (grün gestrichelt) mit Tellur als Zentralatom. Die nächstgelegenen Tellur-Atome um das Zentralatom ordnen sich tetraedrisch (rot gestrichelt). Die $\text{Te} \cdots \text{Te}$ Abstände liegen bei $4,4129(4) \text{ \AA}$.

c/a -Verhältnisse beobachtet. Aus diesen Kurvenverläufen folgt eine isotrope Expansion für die Strukturmodelle beider Verbindungen. Hinweise für eine Phasenumwandlung können im Temperaturbereich 3–300 K nicht gefunden werden (siehe auch Anhang G auf Seite 103).

Wie zu erwarten, werden für die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter zu tieferen Temperaturen kleinere Standardabweichungen im Vergleich zu den gekoppelten Verfeinerungen bei Zimmertemperatur gefunden. Dies ist auf die Abnahme thermischer Schwingungen bei Temperaturniedrigung zurückzuführen. In den Abbildungen 4.27 und 4.28 auf Seite 62 sind die isotropen Auslenkungsparameter B_{iso} für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 gegen die Temperatur aufgetragen. Im Gegensatz zu den Lithium-Ionen ist für Stickstoff und Chalkogenid mit steigender Temperatur ein nahezu linearer Anstieg der B_{iso} -Werte zu beobachten. Für die Lithium-Ionen ist eine wesentlich größere Abweichung vom linearen Anstieg der B_{iso} -Werte mit steigender Temperatur zu beobachten. Ein Vergleich zeigt vor allem für Li(3) besonders große Abweichungen in beiden Verbindungen. Eine Erklärung ergibt sich aus der Koordinationssphäre für dieses Ion. Li(3) ist unter Vernachlässigung des großen Li...Te-Abstandes das einzige Ion mit Koordinationszahl zwei (siehe Abbildung 4.14 auf Seite 53). ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen zusammen mit quantenmechanische Berechnungen in Abschnitt 4.3.3 auf Seite 63 zeigen eine signifikant unterschiedliche chemische Bindungssituation für Li(3).

Eine weitere interessante Beobachtung ergibt sich aus der linearen Extrapolation der B_{iso} -Werte zu $T = 0$ K. Liegen die B_{iso} -Werte für Stickstoff und Chalkogenid zwischen ca. 0,5 und 0,8 Å^2 , werden für Lithium wesentlich höhere Werte erhalten. Hier wird bereits ein statischer Beitrag für eine Dynamik innerhalb der Lithium-Teilstruktur deutlich. ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen im Abschnitt 4.3.3 bestätigen eine einsetzende Lithium-Mobilität oberhalb Zimmertemperatur für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 .

Tabelle 4.7: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 3–100 K. Alle weiteren Parameter sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	3 K	50 K	100 K
Zellparameter	a	$a = 7,0240(1) \text{ Å}$	$a = 7,0240(3) \text{ Å}$	$a = 7,0255(3) \text{ Å}$
	c	$c = 9,9529(5) \text{ Å}$	$c = 9,952(1) \text{ Å}$	$c = 9,9557(9) \text{ Å}$
	V	$V = 491,05(3) \text{ Å}^3$	$V = 491,04(6) \text{ Å}^3$	$V = 491,39(5) \text{ Å}^3$
Dichte		$\rho = 2,1979 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,1980 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,1964 \text{ g/cm}^3$
χ^2		6,99	2,48	1,92
Gütefaktoren	R_{Bragg}	$R_{\text{Bragg}} = 3,80$	$R_{\text{Bragg}} = 7,09$	$R_{\text{Bragg}} = 5,63$
	R_{F}	$R_{\text{F}} = 2,22$	$R_{\text{F}} = 4,20$	$R_{\text{F}} = 3,18$

Tabelle 4.8: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 150–250 K. Alle weiteren Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	150 K	200 K	250 K
Zellparameter	a	$7,0287(3) \text{ \AA}$	$7,0330(3) \text{ \AA}$	$7,0387(3) \text{ \AA}$
	c	$9,959(1) \text{ \AA}$	$9,964(1) \text{ \AA}$	$9,973(1) \text{ \AA}$
	V	$492,03(6) \text{ \AA}^3$	$492,89(7) \text{ \AA}^3$	$494,14(6) \text{ \AA}^3$
Dichte		$\rho = 2,1935 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,1897 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,1738 \text{ g/cm}^3$
χ^2		2,02	2,35	1,98
Gütefaktoren	R_{Bragg}	5,67	6,5	5,31
	R_{F}	3,59	3,97	3,31

Tabelle 4.9: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8SeN_2 bei 300 K. Alle weiteren Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	300 K
Zellparameter	a	$7,0453(1) \text{ \AA}$
	c	$9,9895(4) \text{ \AA}$
	V	$495,85(2) \text{ \AA}^3$
Dichte		$\rho = 2,1766 \text{ g/cm}^3$
χ^2		6,44
Gütefaktoren	R_{Bragg}	5,19
	R_{F}	3,38

Tabelle 4.10: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 3–100 K. Alle weiteren Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	3 K	50 K	100 K
Zellparameter	a	$7,1905(1) \text{ \AA}$	$7,1906(1) \text{ \AA}$	$7,1919(1) \text{ \AA}$
	c	$10,2339(1) \text{ \AA}$	$10,2341(3) \text{ \AA}$	$10,2372(3) \text{ \AA}$
	V	$529,12(1) \text{ \AA}^3$	$529,16(2) \text{ \AA}^3$	$529,51(2) \text{ \AA}^3$
Dichte		$\rho = 2,6504 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,6501 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,6484 \text{ g/cm}^3$
χ^2		2,73	1,43	1,40
Gütefaktoren	R_{Bragg}	3,52	5,32	5,59
	R_{F}	2,00	3,25	3,58

Tabelle 4.11: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 150–250 K. Alle weiteren Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	150 K	200 K	250 K
Zellparameter	a	$a = 7,1945(2) \text{ \AA}$	$a = 7,1988(2) \text{ \AA}$	$a = 7,2047(2) \text{ \AA}$
	c	$c = 10,2425(4) \text{ \AA}$	$c = 10,2506(4) \text{ \AA}$	$c = 10,2620(4) \text{ \AA}$
	V	$V = 530,16(3) \text{ \AA}^3$	$V = 531,22(3) \text{ \AA}^3$	$V = 532,69(3) \text{ \AA}^3$
Dichte	ρ	$\rho = 2,6451 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,6398 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,6326 \text{ g/cm}^3$
χ^2		1,47	1,47	1,59
Gütefaktoren	R_{Bragg}	$R_{\text{Bragg}} = 5,66$	$R_{\text{Bragg}} = 5,71$	$R_{\text{Bragg}} = 6,57$
	R_{F}	$R_{\text{F}} = 3,89$	$R_{\text{F}} = 3,76$	$R_{\text{F}} = 4,34$

Tabelle 4.12: Zellparameter, Dichte und Gütefaktoren für Li_8TeN_2 bei 300 K. Alle weiteren Daten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind identisch zu den Neutronenbeugungsdaten bei 3 K (siehe Anhang F auf Seite 99).

Parameter	Temperatur	300 K
Zellparameter	a	$a = 7,2116(1) \text{ \AA}$
	c	$c = 10,2755(1) \text{ \AA}$
	V	$V = 534,40(1) \text{ \AA}^3$
Dichte	ρ	$\rho = 2,6241 \text{ g/cm}^3$
χ^2		2,18
Gütefaktoren	R_{Bragg}	$R_{\text{Bragg}} = 4,88$
	R_{F}	$R_{\text{F}} = 3,06$

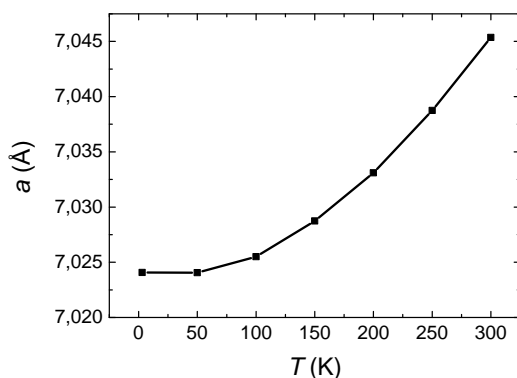


Abbildung 4.21: Zellparameter a für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

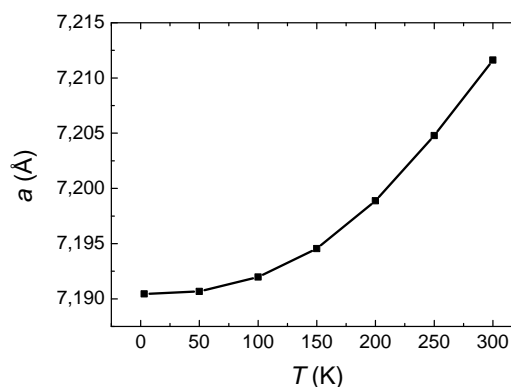


Abbildung 4.22: Zellparameter a für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

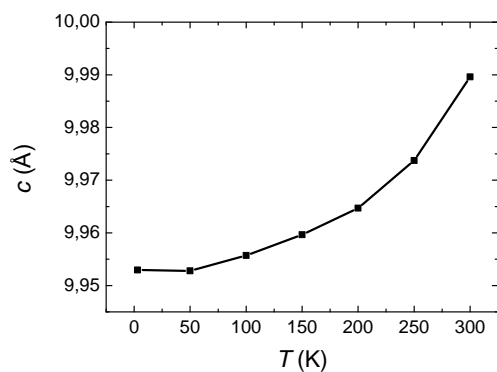


Abbildung 4.23: Zellparameter c für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

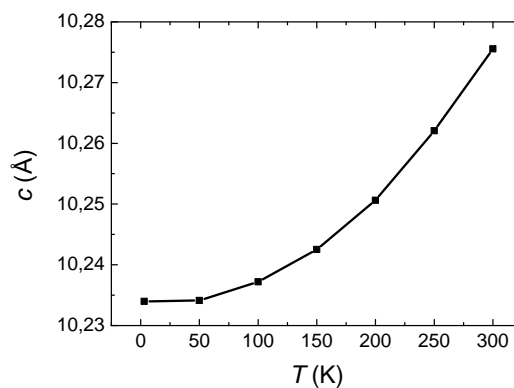


Abbildung 4.24: Zellparameter c für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

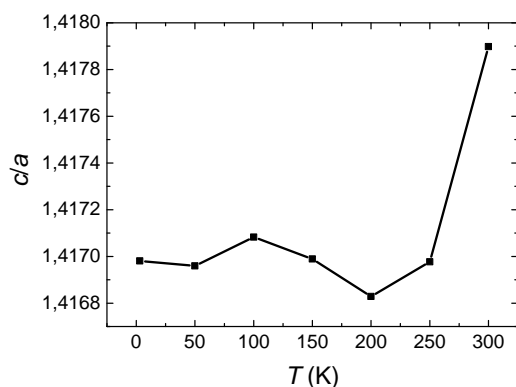


Abbildung 4.25: Das c/a -Verhältnis für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

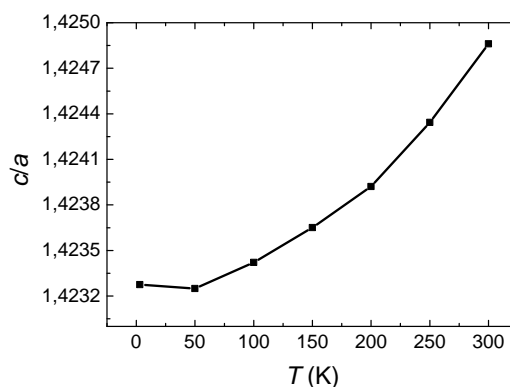


Abbildung 4.26: c/a -Verhältnis für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

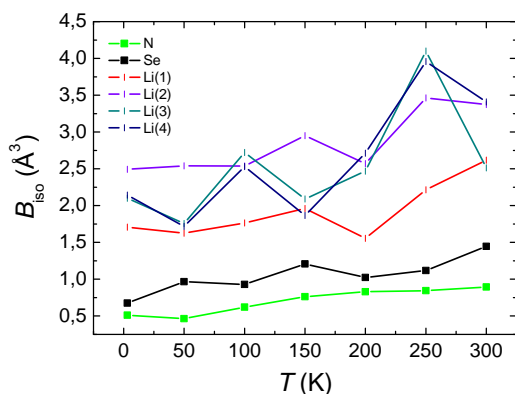


Abbildung 4.27: B_{iso} -Werte für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle der B_{iso} -Werte für die Atomlagen Stickstoff und Tellur liegen innerhalb der Symbolflächen. Für die Lithium-Atomlagen werden Fehlerintervalle bis zu $B_{\text{iso}} \pm 0,6$ gefunden (siehe Tabelle 4.2 auf Seite 48.)

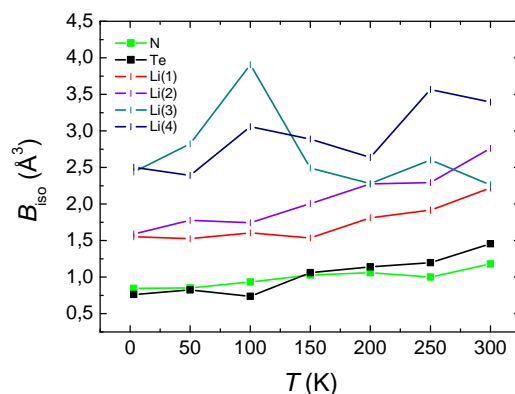


Abbildung 4.28: B_{iso} -Werte für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K. Die Fehlerintervalle der B_{iso} -Werte für die Atomlagen Stickstoff und Tellur liegen innerhalb der Symbolflächen. Für die Lithium-Atomlagen werden Fehlerintervalle bis zu $B_{\text{iso}} \pm 0,4$ gefunden (siehe Tabelle 4.5 auf Seite 49.)

4.3.2.4 Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung im Temperaturbereich 295 – 1000 K

NMR-spektroskopische Untersuchungen in Abschnitt 4.3.3 auf Seite 63 belegen die Mobilität der Lithium-Ionen in Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 oberhalb Zimmertemperatur. Im Abschnitt 4.3.2.2 auf Seite 51 wird der kristallographische Zusammenhang zwischen dem tetragonalen Raumgruppentyp $I4_1md$ (Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$)) und dem kubischen Raumgruppentyp $Fd\bar{3}m$ (MgCu_2) beschrieben. Ein Vergleich der Strukturmodelle von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) und $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ ($F\bar{4}3m$) [13] zeigt in guter Übereinstimmung die Zellparameter im Verhältnis $a/\sqrt{2}$ (siehe auch Abbildung 4.17 auf Seite 56). Das Strukturmodell der Lithium-Nitrid-Chalkogenide oben genannter Zusammensetzung liegt damit sehr nahe der Elementarzelle von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ mit kubischer Metrik.

Um die Frage zu klären, ob eine polymorphe Phasenumwandlung zu kubischer Metrik oberhalb Zimmertemperatur beobachtet werden kann, werden temperaturabhängige Beugungsexperimente am Synchrotron durchgeführt (siehe auch Abschnitt 2.9.2 auf Seite 10). Die Verfeinerung der Beugungsdaten basiert auf den Strukturmodellen ermittelt aus Neutronenbeugungsdaten. Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter werden aus diesen Datensätzen übernommen. Für Li_8TeN_2 wird beginnend bei Zimmertemperatur in 25 K Schritten bis 548 K gemessen (Belichtungszeit: 9 min). Danach folgen Messungen in 100 K Schritten bis 1000 K. In den Abbildungen 4.29 und 4.30 auf Seite 64 sind abhängig von der Temperatur die Zellparameter, die c/a -Verhältnisse und die rela-

tiven Expansionen η für Li_8TeN_2 dargestellt. Die relative Expansion berechnet sich nach $\eta_x = (x - x_{295\text{K}}) / x_{295\text{K}} * 100\%$ (x = Zellparameter a und c).

Mit steigender Temperatur wird aufgrund thermischer Expansion ein Anstieg für diese Parameter beobachtet. Oberhalb 700 K scheint das c/a -Verhältnis kurzzeitig konstant, bevor eine Erniedrigung zu beobachten ist. Dieser fallende Kurvenverlauf ist eigentlich nicht zu erwarten und weist auf eine Änderung der Zusammensetzung hin. Denkbar wäre hier eine durch Diffusion begründete inhomogene Verteilung der Lithium-Ionen in der mikrokristallinen Probe von Li_8TeN_2 . Im Diffraktogramm wird eine sich anschließende Zersetzung unter Bildung von Li_2Te beobachtet. Für Li_8SeN_2 zeigen die Abbildungen 4.31 und 4.32 auf Seite 65 analog zu Li_8TeN_2 ein stetiges Ansteigen der Zellparameter, des c/a -Verhältnisses und der relativen Expansion. Gemessen wird beginnend bei Zimmertemperatur bis 900 K in unterschiedlichen Temperaturabständen (Belichtungszeit: 20 min). Ein leicht abfallendes c/a -Verhältnis oberhalb 700 K lässt auch hier eine durch Lithium-Diffusion begründete Änderung der Zusammensetzung von Li_8SeN_2 vermuten. Bestätigt wird diese Vermutung durch ein etwas geringeres Zellvolumen und einen etwas dunkleren gelben Farbton nach dem Abkühlprozess. Eine Zersetzung von Li_8SeN_2 wird nicht beobachtet.

Anhand der Messungen kann für die Verbindungen der Zusammensetzungen Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 auch oberhalb Zimmertemperatur eine polymorphe Phasenumwandlung nicht beobachtet werden. Die Strukturmodelle zeigen analog zu den Neutronenbeugungsexperimenten in Abschnitt 4.3.2.3 auf Seite 55 eine isotrope Expansion für beide Verbindungen. Im Anhang G auf Seite 103 sind die Zellparameter a , c , das c/a -Verhältnis und das Zellvolumen V für Temperaturbereiche 3–900 K (Li_8SeN_2) und 3–1000 K (Li_8TeN_2) noch einmal zusammenfassend dargestellt. Dafür werden die Verfeinerungsdaten aus der Neutronenbeugung (3–300 K) und der Röntgenbeugung mit Synchrotron-Strahlung (295–900/1000 K) verwendet.

NMR-spektroskopische Untersuchungen wie oben erwähnt, belegen eine Mobilität der Lithium-Ionen. Eine solche Mobilität muss nicht zwangsläufig mit einer polymorphen Phasenumwandlung in Verbindung stehen. In der Literatur werden solche Verbindungen als Typ II-respektive Typ III-Ionenleiter klassifiziert [120, 121]. In Typ II-Ionenleitern werden Ordnungs-/Unordnungsübergänge innerhalb der gleichen Phase beobachtet, bei Typ III-Ionenleitern sind Defektstellen für die Ionenleitung verantwortlich.

4.3.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, konnte durch ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen für die strukturverwandten Argyrodite der Zusammensetzung $\text{Li}_{7-\delta}\text{PS}_{6-\delta}\text{X}_\delta$

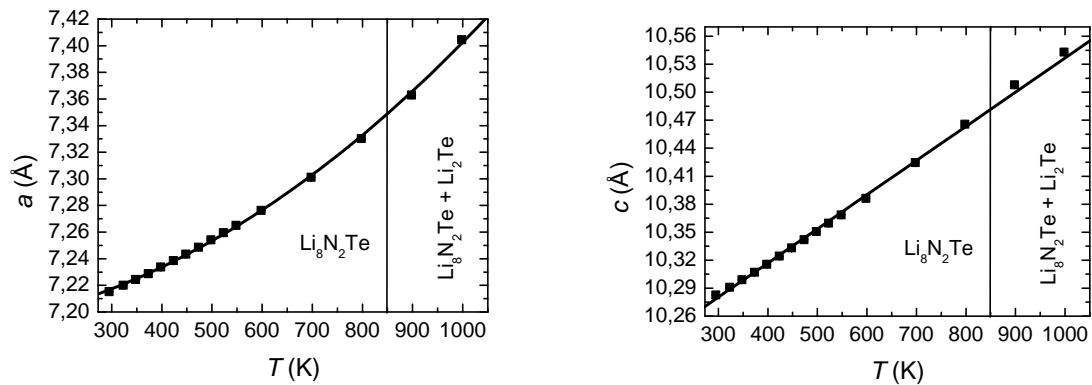


Abbildung 4.29: Zellparameter auf Grundlage von Synchrotron-Beugungsexperimenten für Li_8TeN_2 im Temperaturbereich 295–1000 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen. Die vertikalen Linien kennzeichnen ungefähr den Bereich, wo von einer Änderung der Zusammensetzung und einer im Anschluss stattfindenden Zersetzung von Li_8TeN_2 auszugehen ist.

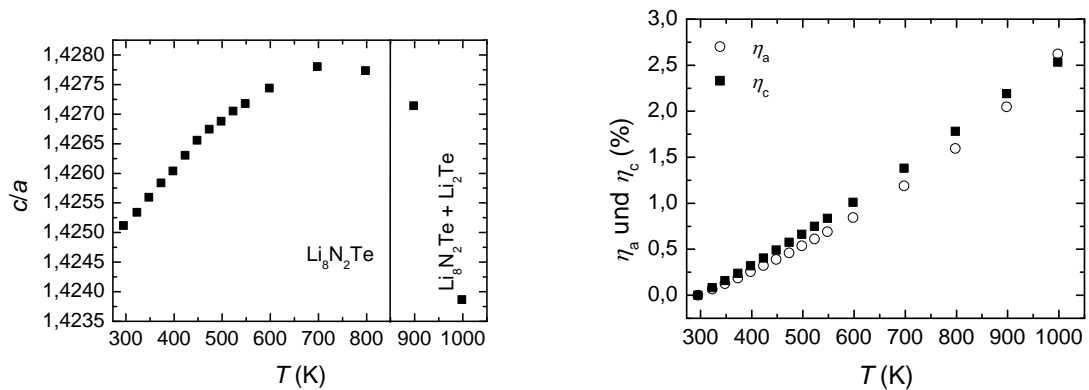


Abbildung 4.30: c/a -Verhältnis und relative Expansion η auf Grundlage von Synchrotron-Beugungsexperimenten für Li_8TeN_2 im Temperaturbereich 295–1000 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen. Die vertikalen Linien kennzeichnen ungefähr den Bereich, wo von einer Änderung der Zusammensetzung und einer im Anschluss stattfindenden Zersetzung von Li_8TeN_2 auszugehen ist. Die relative Expansion η berechnet sich nach $\eta_x = (x - x_{295\text{K}}) / x_{295\text{K}} \cdot 100\%$ ($x =$ Zellparameter a und c).

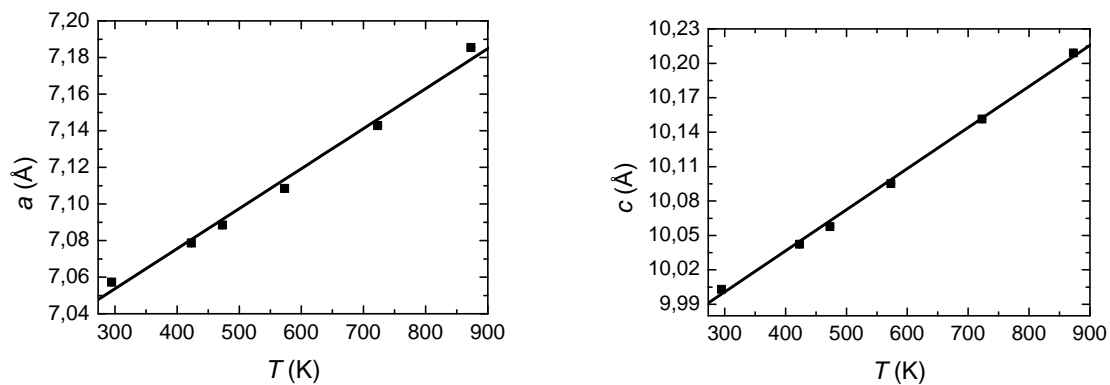


Abbildung 4.31: Zellparameter auf Grundlage von Synchrotron-Beugungsexperimenten für Li_8SeN_2 im Temperaturbereich 295–900 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

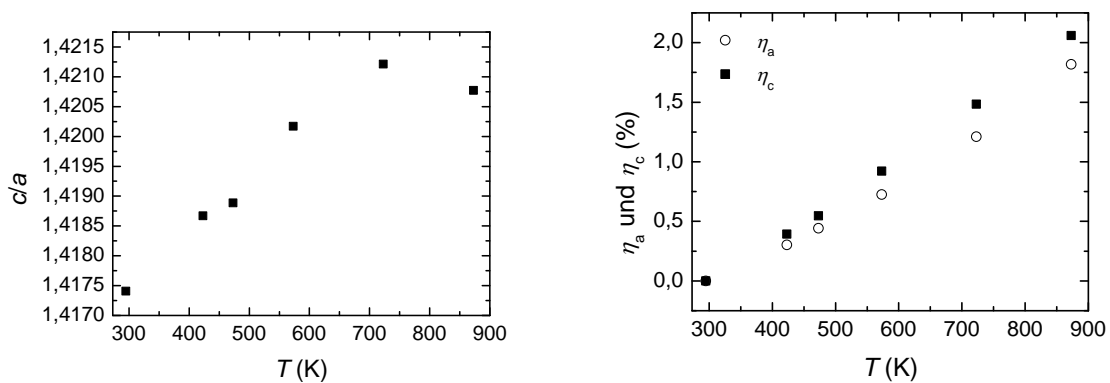


Abbildung 4.32: c/a -Verhältnis und relative Expansion η auf Grundlage von Synchrotron-Beugungsexperimenten für Li_8SeN_2 im Temperaturbereich 295–900 K. Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen. Die relative Expansion η berechnet sich nach $\eta_x = (x - x_{295\text{K}}) / x_{295\text{K}} \cdot 100\%$ (x = Zellparameter a und c).

($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [110, 111] und $\text{Li}_{7-\delta}\text{PSe}_{6-\delta}\text{X}_\delta$ ($X = \text{I}$) eine Mobilität der Lithium-Ionen nachgewiesen werden. Neueste Impedanz-spektroskopische Untersuchungen deuten auf eine Ionenleitfähigkeit für diese Verbindungen. Die bisher gemessenen Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 10^{-8} - $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ [112]. Um der Fragestellung nachzugehen, ob in Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) eine Lithium-Mobilität beobachtet werden kann, werden ^7Li -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Im Anschluss werden für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung bei 3 K quantenmechanische Berechnungen durchgeführt (siehe auch Abschnitt 2.7 auf Seite 9).

In den Abbildungen 4.33 und 4.34 auf den Seiten 68 und 69 sind die ^7Li -NMR-Signale bei verschiedenen Temperaturen für die Verbindungen der Zusammensetzung Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 dargestellt. Die zugehörigen Halbwertsbreiten (FWHM) sind jeweils oben rechts (Inset) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Beide NMR-Spektren zeigen jeweils ein durch Quadrupolwechselwirkungen beeinflusstes breites Signal bei tiefen Temperaturen. Dies entspricht einer Überlagerung der vier unterschiedlichen kristallographischen Positionen (siehe auch Abschnitt 4.3.2 auf Seite 46) für Lithium in Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 . Die Intensitäten werden weitestgehend durch die Multiplizitäten der Wyckoff-Lagen bestimmt. Mit steigender Temperatur werden die NMR-Signale zunehmend schmaler (siehe Insets in den Abbildungen 4.33 und 4.34 auf den Seiten 68 und 69). Dies lässt sich auf eine beginnende Bewegung der Lithium-Ionen zurückführen. Ab einer Temperatur von 275(5) K für Li_8SeN_2 und 375(5) K für Li_8TeN_2 werden aufgrund einer Ausmittlung aller anisotroper NMR-Wechselwirkungen schmale NMR-Signale beobachtet (jeweils rot dargestellter Bereich). Damit ist eine Lithium-Mobilität im Strukturmodell von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) belegt.

Bisher unverstanden ist die Tatsache, dass die Beweglichkeit der Lithium-Ionen in Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 bei Temperaturen $T_{\text{Te}} \gg T_{\text{Se}}$ einsetzt. Da beide Verbindungen isotyp kristallisieren und die gleiche Zusammensetzung besitzen, müssen die Chalkogenid-Ionen für den Temperaturunterschied von 100 K verantwortlich sein. Neun Lithium-Ionen koordinieren um die Chalkogenid-Ionen im Motiv eines einfach überkappten, stark verzerrten Würfels (siehe Abschnitt 4.3.2 auf Seite 46 und Abbildung 4.15 auf Seite 54). Unter Berücksichtigung der Elektronegativitätswerte (Se: 2,5; Te: 2,0) ist der kovalente Bindungsanteil zwischen $\text{Li} \cdots \text{Te}$ vermutlich größer im Vergleich zu Selen. Dadurch wird eine Lithiumbewegung erst deutlich oberhalb Zimmertemperatur begünstigt.

Durch Kombination der ^7Li -NMR-Spektren und quantenmechanischen Berechnungen mit dem Programm CASTEP [21, 22] können Aussagen über die chemischen Umgebungen der vier Lithium-Ionen in Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) getroffen werden. Die Ergebnisse zu den Berechnungen sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Während die Quadrupolkopplungskonstanten C_Q für die Atomlagen Li(1), Li(2) und Li(4) ungefähr in der gleichen Größenordnung

liegen, weicht C_Q für Li(3) um den Faktor zwei von den anderen ab. Zu verstehen ist dies nach einem Vergleich der interatomaren Abstände in Tabelle 4.6 auf Seite 50. Die Atomlage Li(3) besitzt mit $1,990(3) \text{ \AA}$ den kürzesten Li \cdots N-Abstand und ist unter Vernachlässigung des großen Li \cdots Te-Abstandes das einzige Ion mit Koordinationszahl zwei (siehe auch Abbildung 4.14 auf Seite 53). Damit unterscheidet sich die chemische Bindungssituation um die Li(3)-Atomlage deutlich. Für Li(3) werden im Vergleich zu den drei anderen Lithium-Positionen aufgrund der kleinsten Koordinationszahl die größten kovalenten Bindungsanteile vermutet.

Nachdem ^7Li -NMR-spektroskopische Messungen eine Mobilität der Lithium-Ionen für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 zeigen, stellt sich die Frage, wie diese Dynamik innerhalb des Strukturmodells erklärbar ist. Eine Möglichkeit bietet die Einbeziehung der unbesetzten Stickstofftetraeder. In Abbildung 4.35 auf Seite 70 ist ein solches Tetraeder mit einem hypothetischen Lithium-Atom im Zentrum dargestellt. Das Tetraeder bietet mit dem Abstand zwischen Zentrum und Stickstoff ausreichend Platz für Lithium-Ionen. Die mittlere Kantenlänge beträgt $3,607 \text{ \AA}$. Aus $V = \frac{a^3}{12}\sqrt{2}$ lässt sich ein Volumen $V = 5,529 \text{ \AA}^3$ ermitteln. Damit ist es theoretisch denkbar, dass sich die Lithium-Ionen zwischen ihren jetzigen kristallographischen Positionen und den Tetraederzentren bewegen. In Abbildung 4.36 auf Seite 70 wird die erste Lithium-Koordinationsphäre um die Tetraederzentren dargestellt. Es zeigt sich zweimal die Atomlage für Li(2) über den Tetraederflächen und einmal die Atomlage für Li(3) über der längsten Tetraederkante ($3,8736(5) \text{ \AA}$). Die Abstände zum Tetraederzentrum betragen für Li(2): $1,418 \text{ \AA}$ und für Li(3): $1,521 \text{ \AA}$ und sind damit recht kurz. Eine Mobilität unter Einbeziehung der unbesetzten Stickstoff-Tetraeder könnte auch die Abweichung der Quadrupolkopplungskonstanten für die Li(3)-Atomlage aus den quantenmechanischen Berechnungen erklären.

Tabelle 4.13: Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen der Quadrupolkopplungskonstanten C_Q und der Asymmetrieparameter η_Q für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 . Als Grundlage werden die Strukturmodelle nach der Verfeinerung bei 3 K verwendet (Neutronenbeugung).

Atom	Li_8SeN_2		Li_8TeN_2	
	$ C_Q $ (MHz)	η_Q	$ C_Q $ (MHz)	η_Q
Li(1)	0,24	0,92	0,30	0,54
Li(2)	0,36	0,12	0,31	0,12
Li(3)	0,68	0,26	0,65	0,24
Li(4)	0,31	0,13	0,33	0,67

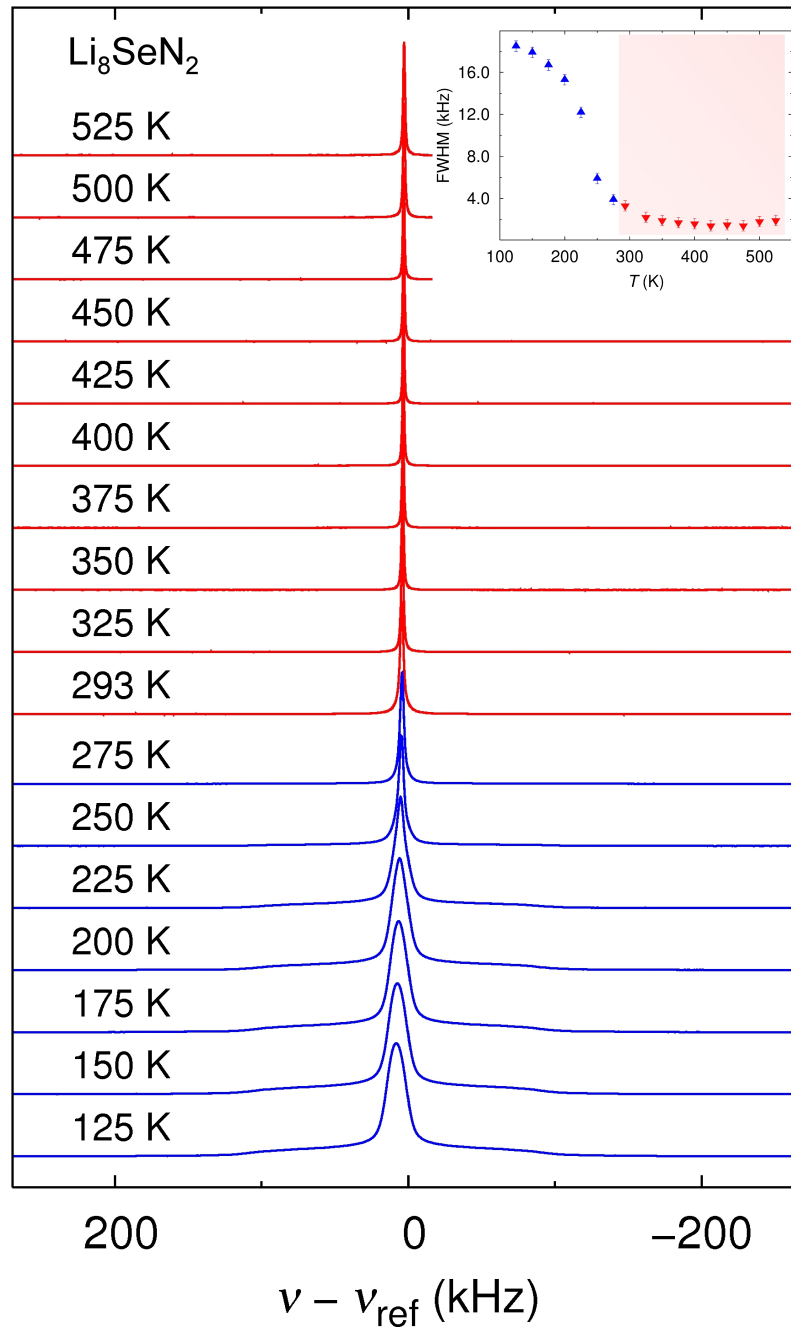


Abbildung 4.33: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Signale für Li_8SeN_2 im Temperaturbereich von 125–525 K. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der NMR-Signale sind oben rechts (Inset) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

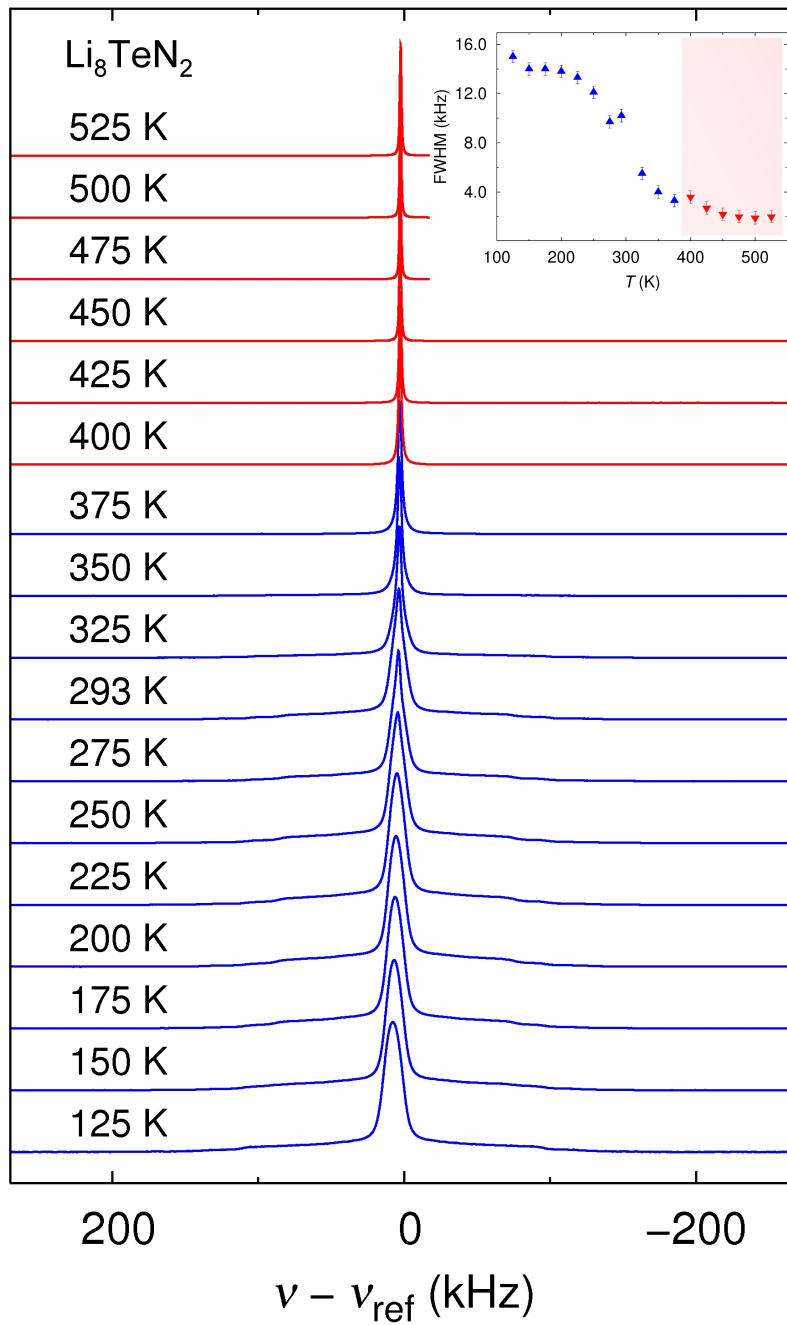


Abbildung 4.34: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Signale für Li_8TeN_2 im Temperaturbereich von 125–525 K. Die Halbwertsbreiten (FWHM) der NMR-Signale sind oben rechts (Inset) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

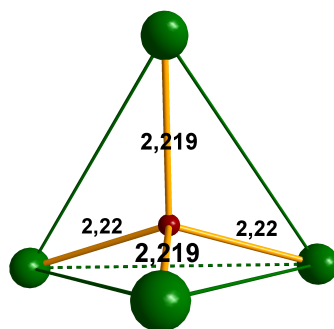


Abbildung 4.35: Ausschnitt aus dem Strukturmodell von Li_8TeN_2 . Das Stickstoff-Tetraeder wird im Zentrum hypothetisch durch ein Lithium-Atom besetzt. Die sich daraus ergebenden Abstände zeigen gute Übereinstimmung mit den $\text{Li} \cdots \text{N}$ -Abständen (Å) für Li_8TeN_2 (siehe Tabelle 4.6 auf Seite 50). Mit einer mittleren Kantenlänge von $3,607 \text{ \AA}$ kann ein Tetraedervolumen von $V = 5,529 \text{ \AA}^3$ ermittelt werden.

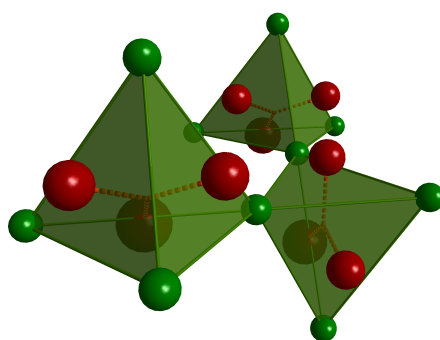


Abbildung 4.36: Nächstgelegene Umgebung um die Stickstoff-Tetraederzentren. Die über den Flächen dargestellten Atomlagen entsprechen Li(2), die über den Kanten dargestellten Atomlagen entsprechen Li(3). Die Abstände zum Polyederzentrum betragen $1,418 \text{ \AA}$ für Li(2) und $1,521 \text{ \AA}$ für Li(3). Isotrope Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % dargestellt.

4.4 Exkurs lithium-reiche Nitrid-Pniktide

Aus der Gruppe der lithium-reichen Nitrid-Pniktide sind bisher nur die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ beschrieben. Für $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ ist der Raumgruppentyp und die Zusammensetzung nicht gesichert. Auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver existieren Strukturvorschläge für die Schweratome in orthorhombischer Metrik mit $a = 14,120(8) \text{ \AA}$, $b = 14,007(8) \text{ \AA}$ und $c = 7,8553(4) \text{ \AA}$ (Raumgruppentyp $Fm\bar{3}m$, 69) und in tetragonaler Metrik mit $a = 9,937(8) \text{ \AA}$ und $c = 7,854(4) \text{ \AA}$ (Raumgruppentyp $I4/m\bar{c}m$ 140). Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zu den bereits vorgestellten Nitrid-Chalkogeniden ist eine Strukturverwandtschaft nicht unwahrscheinlich.

Um die Zusammensetzung und den Raumgruppentyp für $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zu verifizieren, werden Syntheserversuche für die Zielzusammensetzungen $\text{Li}_9\text{E}_2\text{N}$ ($E = \text{As, Sb, Bi}$) durchgeführt. Dafür müssen zunächst die binären Phasen Li_3E ($E = \text{As, Sb, Bi}$) hergestellt werden. Dies gelingt aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 bei 773–1038 K (Ni-, Ta-Ampullen; 72 h tempern). Für Bismut wird eine kubische Modifikation [3, 122], für Arsen eine hexagonale Modifikation der Zusammensetzung Li_3E ($E = \text{Bi, As}$) in der Literatur beschrieben [122, 123]. Für Li_3Sb ist sowohl eine kubische- ($\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$) als auch eine hexagonale Phase ($\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$, oberhalb 923 K) bekannt [88, 122]. Diese Strukturmodelle basieren auf Röntgenbeugungsdaten an mikrokristallinem Pulver. Im Rahmen dieser Arbeit können Einkristalle für Li_3Bi , Li_3Sb (hexagonal) und Li_3As (kubisch) erhalten werden. Für die Synthese von Li_3As in Tantal-Ampullen wird nach mehrmaligem Tempern außerdem eine Reaktion mit Tiegelmateriale beobachtet, welche zu den bereits bekannten Übergangsmetall-substituierten Lithium-Pniktid-Phasen führt [124]. In weiteren Synthesen werden Nickel-Ampullen verwendet.

Charakteristisch für alle Einkristalle sind metallischer Glanz und gleiche äußere Gestalt. Die kompletten kristallographischen Daten befinden sich im Anhang H auf Seite 107. Zur Synthese der ternären Zielzusammensetzung $\text{Li}_9\text{E}_2\text{N}$ ($E = \text{As, Sb, Bi}$) werden Li_3N und Li_3E ($E = \text{As, Sb, Bi}$) im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 eingewogen und in Tantal/Nickel-Ampullen bei 1038 K getempert (72 h). Die im Anschluss aufgenommenen Diffraktogramme enthalten im Wesentlichen die Edukte.

Für eine bisher unbekannt ternäre Phase, können jedoch einige wenige Einkristalle erhalten werden. Diese sind durch ihren Habitus nicht von den oben genannten binären Verbindungen zu unterscheiden. Eine Strukturverfeinerung auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten gelingt im Raumgruppentyp $I4/m\bar{c}m$ mit $a = 9,763(1) \text{ \AA}$, $c = 7,747(1) \text{ \AA}$ ($Z = 4$). Aufgrund des sehr geringen Streubeitrages der Lithium-Ionen gibt dieses Modell nur die Anordnung der Schweratompositionen wieder. Diese entsprechen in guter Nähe-

rung den Literaturdaten von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ [106]. Der Vergleich mit $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zeigt für Antimon aufgrund der geringeren Ionengröße etwas kleinere Zellparameter. Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang H beginnend auf Seite 108.

Für die vollständige Strukturbestimmung der vorgestellten lithium-reichen Nitrid-Pniktide müssen phasenreine Proben synthetisiert und Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Mit einem Strukturmodell basierend auf Röntgenbeugungsdaten erscheint eine weitere Strukturdiskussion und ein Strukturvergleich mit den lithium-reichen Nitrid-Chalkogeniden nicht sinnvoll.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 4 wurden zwei lithium-reiche Nitrid-Chalkogenide der Zusammensetzung Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 vorgestellt. Die Synthese gelang nach Einwaage von Li_3N und Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$) im molaren Verhältnis 2:1 bei 1023 K in abgeschlossenen Tantal-Ampullen. DTA-Untersuchungen vorab zeigten exotherme Reaktionen für die Bildung der Lithium-Chalkogenide Li_2E ($E = \text{Se}, \text{Te}$). Die Bildung der ternären Zielzusammensetzungen scheint kinetisch gehemmt abzulaufen.

Auf Grundlage von Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsdaten konnten die Strukturen von Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 isotyp im tetragonalen Raumgruppentyp $I4_1md$ verfeinert werden. Mit Zellparametern für Li_8SeN_2 respektive Li_8TeN_2 von $a = 7,048(1) \text{ \AA}$, $c = 9,995(1) \text{ \AA}$ und $a = 7,217(1) \text{ \AA}$, $c = 10,284(1) \text{ \AA}$ (jeweils bei Zimmertemperatur) folgt für Li_8TeN_2 ein um 7,3 % größeres Zellvolumen. Beide Anionenteilstrukturen können als hierarchische Laves-Phasen-Abkömmlinge diskutiert werden.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Strukturmodell zu untersuchen, wurden Neutronenbeugungsexperimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Verhältnisse der Zellparameter in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 eine isotrope Expansion im Temperaturbereich 3–300 K. Die isotropen Auslenkungsparameter der Lithium-Lagen sind nach der linearen Extrapolation zu $T = 0 \text{ K}$ weiterhin vergleichsweise groß und tendenziell steigend bei Temperaturerhöhung. Hier wird bereits ein statischer Beitrag für eine Dynamik innerhalb der Lithium-Teilstruktur deutlich.

Um die Frage zu klären, ob eine polymorphe Phasenumwandlung oberhalb Zimmertemperatur beobachtet werden kann, wurden temperaturabhängige Beugungsexperimente am Synchrotron durchgeführt. Im Temperaturbereich von 295–900 K kann eine polymorphe Phasenumwandlung nicht beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten bei tiefen Temperaturen wird eine isotrope thermische Expansion von Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 beobachtet. Ein fallender Kurvenverlauf bei höheren Temperaturen für die c/a -Verhältnisse wird auf eine geringfügige Änderung der Zusammensetzung durch

Lithium-Diffusion zurückgeführt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 belegen eine Lithium-Ionenbewegung. Nach einem Vergleich der Signal-Halbwertsbreiten aus den NMR-Spektren kann die Mobilität der Lithium-Ionen bei 275(5) K für Li_8SeN_2 und 375(5) K für Li_8TeN_2 nachgewiesen werden. Quantenmechanische Berechnungen zeigen für Li(3) im Vergleich zu den anderen Lithium-Lagen eine um den Faktor zwei größere Quadrupolkopplungskonstante C_Q . Dies deutet auf eine signifikant unterschiedliche chemische Bindungssituation für Li(3) und wird auf die niedrigste Koordinationsumgebung (KZ: 2+1) aller Lithium-Ionen zurückgeführt.

Nachdem eine Lithium-Mobilität durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden konnte, werden anhand struktureller Betrachtungen mögliche Bewegungsabläufe untersucht. Die Atomlagen Li(2) und Li(3) befinden sich am nächsten zu den unbesetzten Stickstoff-Tetraederzentren. Abstandsverhältnisse und Volumina für die Tetraeder sprechen für eine Lithium-Bewegung unter Einbeziehung der unbesetzten Tetraederzentren. Ob hier von einer Lithium-Ionenleitfähigkeit auszugehen ist, müssen Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen.

KAPITEL 5

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Neue ternäre Nitride - strukturelle und physikalische Eigenschaften“ ist thematisch in die beiden Schwerpunkte Lanthanid-Übergangsmetall-Nitride und lithium-reiche Chalkogenid-Nitride untergliedert.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit konnte erstmals eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als mikrokristallines Pulver hergestellt werden. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten und einer im Anschluss durchgeführten Rietveld-Verfeinerung konnte das Strukturmodell für $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ im Raumgruppentyp *Immm* (Nr.71) verfeinert werden. Basierend auf Messungen der magnetischen Suszeptibilität, Röntgenabsorptionsspektren an der Ce- L_{III} -Kante und Berechnungen zur elektronischen Struktur und Bindungsanalyse, können den Metallen in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ formal die Oxidationsstufen $\text{Ce}^{IV}[\text{Cr}^I\text{N}_3]$ zugeordnet werden. Diese ungewöhnliche Kombination $\text{Ce}^{IV}/\text{Cr}^I$ ist unter Berücksichtigung der bekannten Standardelektrodenpotenziale der Redoxsysteme in Lösung unerwartet ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: $E^0 = 1,61 \text{ V}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$: $E^0 = 0,41 \text{ V}$).

Präparative Untersuchungen zeigten, dass der Austausch der Metallspezies in $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ schwierig ist. Weitere Verbindungen konnten bisher nicht gefunden werden. Die Vermutungen zur Existenz quaternärer Nitrid-Halogenide haben sich kürzlich bestätigt. Eine neue Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ce}_2\text{MnN}_3\text{F}_{2-x}$ wurde veröffentlicht [65]. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Festkörperreaktionen mit den entsprechenden Lanthanoid-Halogeniden und $\text{Ce}_2[\text{CrN}_3]$ als Ausgangsverbindungen sind vielversprechend.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wurden lithium-reiche Chalkogenid-Nitride vorgestellt. Die Synthese von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) gelang über Festkörperreaktionen aus Li_3N und Li_2E . Auf Grundlage von Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsdaten konnten die Strukturen von Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 im tetragonalen Raumgruppentyp *I4₁md* mit den Zellparametern $a = 7,048(1) \text{ \AA}$ $c = 9,995(1) \text{ \AA}$ für Li_8SeN_2 und $a = 7,217(1) \text{ \AA}$ $c = 10,284(1) \text{ \AA}$ für Li_8TeN_2 verfeinert werden. Kristallographische Zusammenhänge zeigen, dass die Anionenteilstrukturen von Li_8EN_2 ($E = \text{Se}, \text{Te}$) als hierarchische Variante

der kubischen Laves-Phase diskutiert werden können. ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen erstmals eine Mobilität der Li-Ionen in den Strukturmodellen für die oben genannten Zusammensetzungen. Neutronen- (3–300 K) und Röntgenbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung (298–1000 K) deuten auf eine Zersetzung bei hohen Temperaturen, geben jedoch keine Hinweise für eine Phasenumwandlung.

ANHANG A

Diffraktogramm für CrN nach DTA-Untersuchung

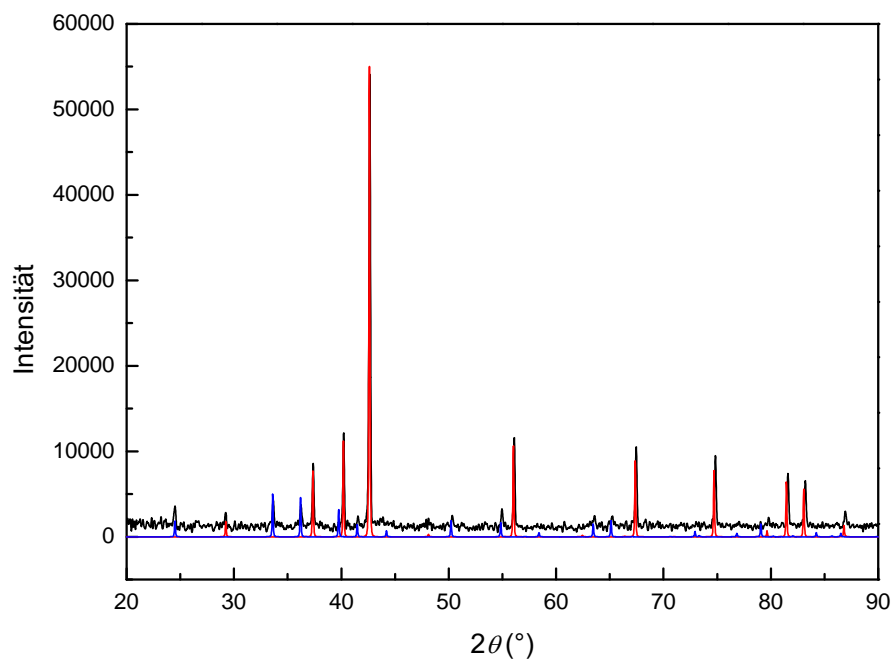


Abbildung A.1: Beugungsbild (schwarz) im Anschluss an die DTA-Untersuchung von CrN. Neben Cr₂N (berechnet, rot) wird auch das Sesquioxid Cr₂O₃ (berechnet, blau) gefunden.

ANHANG B

Diffraktogramm für MoN nach DTA-Untersuchung

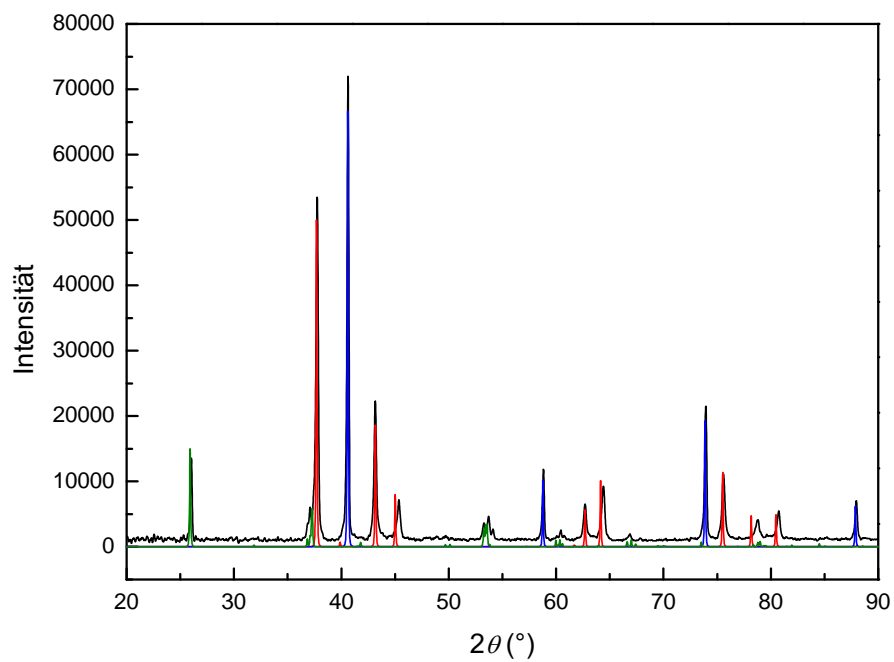


Abbildung B.1: Beugungsbild (schwarz) im Anschluss an die DTA-Untersuchung von MoN. Neben elementarem Molybdän (berechnet, blau) wird Mo₂N (berechnet, rot) und MoO₂ (berechnet, grün) gefunden.

ANHANG C

Diffraktogramm nach Umsatz von LaN mit Molybdän

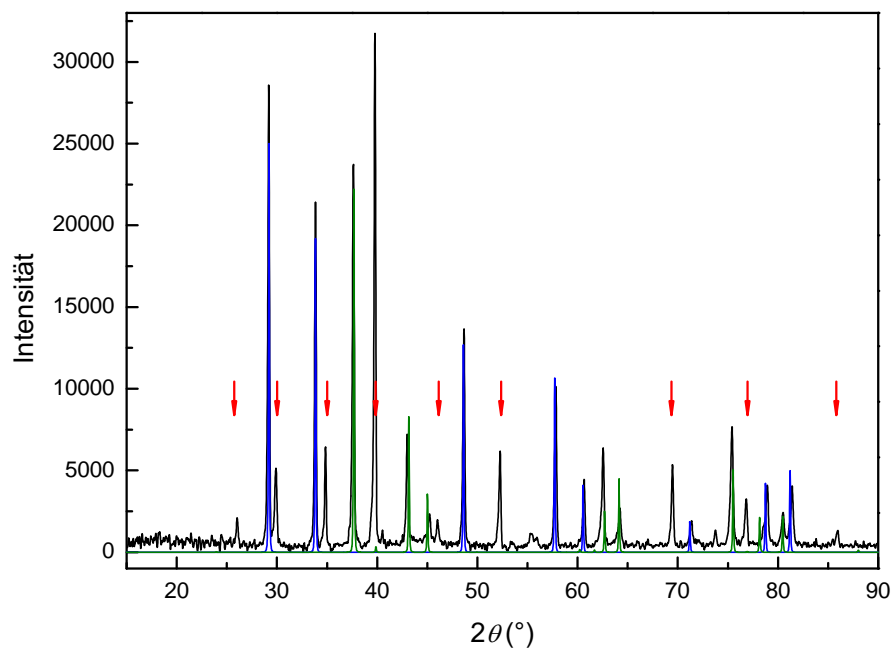


Abbildung C.1: Beugungsbild (schwarz) nach dreimaliger Umsetzung von LaN mit Molybdän (Verhältnis 1:1, 1323 K) im quasistationären Stickstoffstrom. Als bekannte Verbindungen finden sich LaN (berechnet, blau) und Mo₂N (berechnet, grün) neben einer bisher nicht dokumentierten Phase. Die roten Pfeile bezeichnen die zur Bestimmung der Elementarzellparameter verwendeten Reflexe. Die schwache Verschiebung der Reflexe für Mo₂N ist mit einer Phasenbreite für diese Zusammensetzung zu erklären (siehe Abbildung 3.18 auf Seite 33).

ANHANG D

Rietveld-Verfeinerungen für Li_8SeN_2

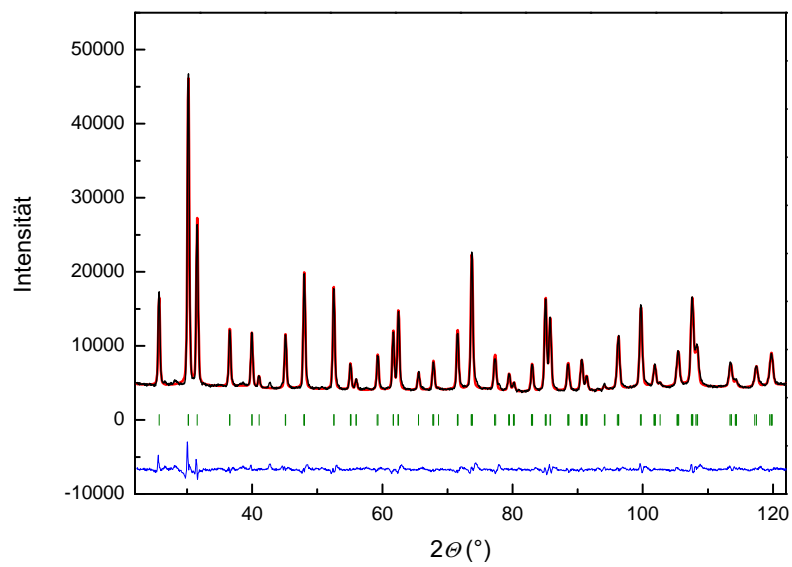


Abbildung D.1: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 3 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

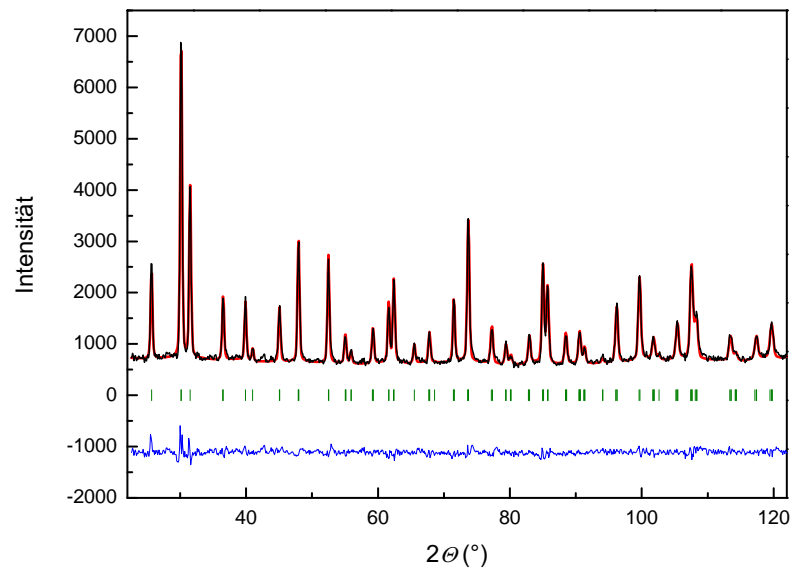


Abbildung D.2: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 50 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

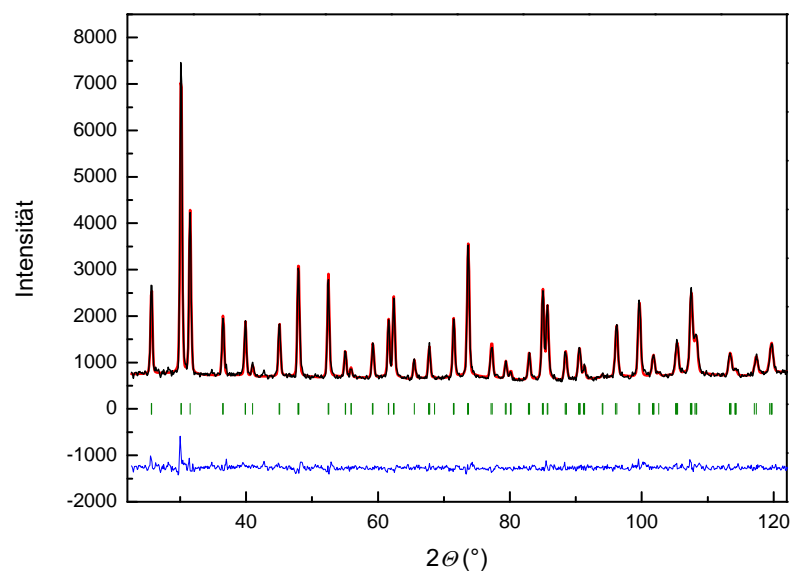


Abbildung D.3: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 100 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

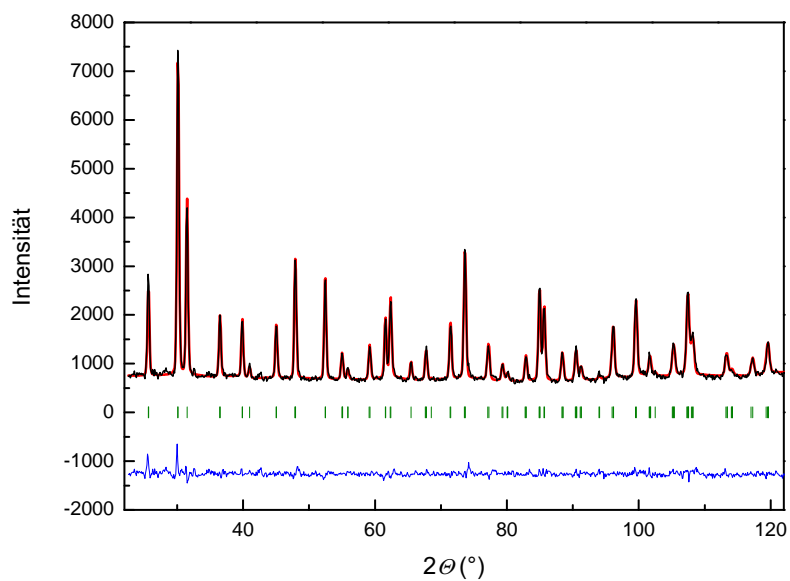


Abbildung D.4: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 150 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

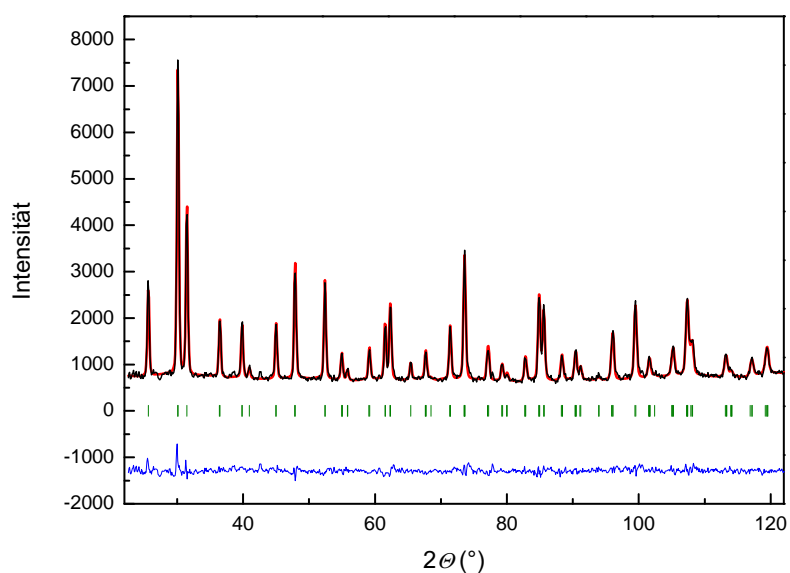


Abbildung D.5: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 200 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

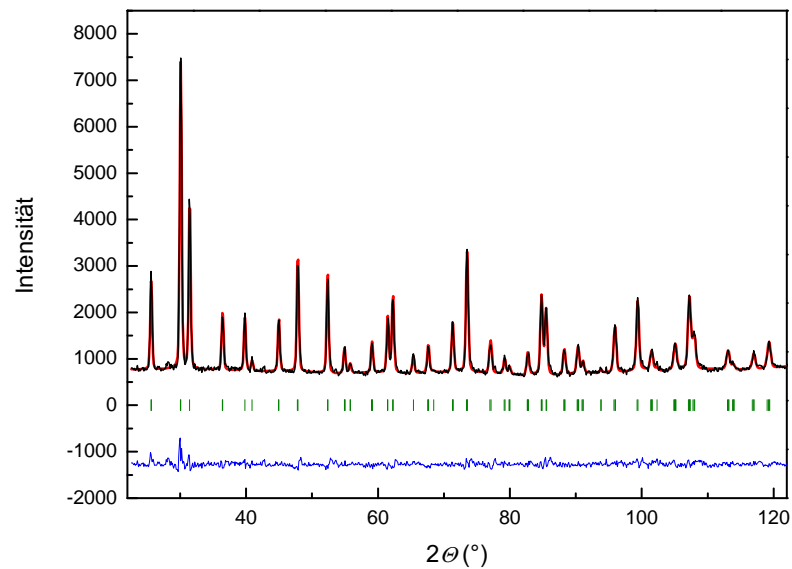


Abbildung D.6: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 250 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

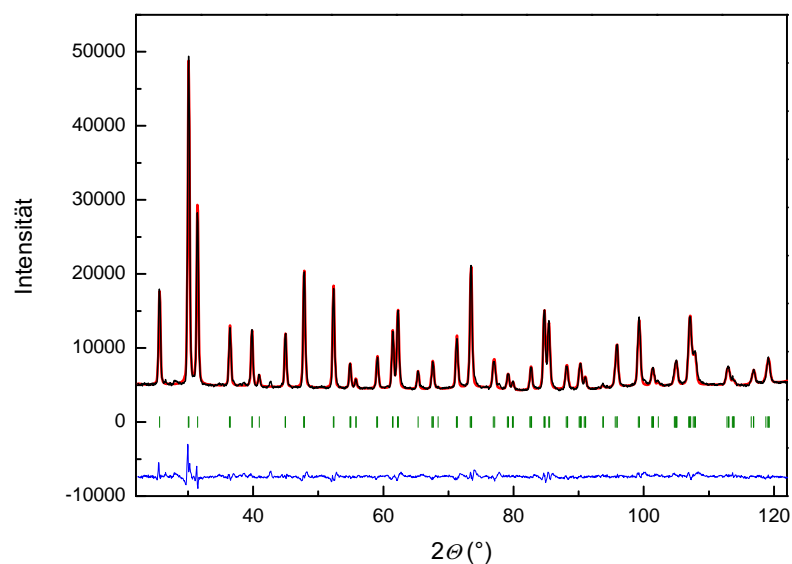


Abbildung D.7: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8SeN_2 bei 300 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

Tabelle D.1: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2681(2)	0	0,51(2)
Se	4a	0	0	0,8981(3)	0,67(4)
Li(1)	16c	0,775(1)	0,182(1)	0,077(1)	1,7(1)
Li(2)	8b	1/2	0,154(1)	0,199(1)	2,5(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,950(2)	2,1(3)
Li(4)	4a	1/2	0	0,398(2)	2,1(3)

Tabelle D.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 50 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2694(4)	0	0,46(4)
Se	4a	0	0	0,8963(8)	0,9(1)
Li(1)	16c	0,776(2)	0,182(2)	0,078(2)	1,6(2)
Li(2)	8b	1/2	0,140(4)	0,202(3)	2,5(4)
Li(3)	4a	1/2	0	0,954(3)	1,7(7)
Li(4)	4a	1/2	0	0,387(4)	1,7(5)

Tabelle D.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 100 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2678(4)	0	0,62(3)
Se	4a	0	0	0,8994(6)	0,92(9)
Li(1)	16c	0,776(2)	0,184(2)	0,077(1)	1,7(2)
Li(2)	8b	1/2	0,151(3)	0,194(2)	2,5(3)
Li(3)	4a	1/2	0	0,949(4)	2,7(6)
Li(4)	4a	1/2	0	0,399(4)	2,5(6)

Tabelle D.4: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 150 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2674(4)	0	0,76(3)
Se	4a	0	0	0,8975(7)	1,2(1)
Li(1)	16c	0,775(2)	0,175(2)	0,079(2)	1,9(2)
Li(2)	8b	1/2	0,153(3)	0,194(3)	2,9(4)
Li(3)	4a	1/2	0	0,949(3)	2,0(6)
Li(4)	4a	1/2	0	0,394(4)	1,8(5)

Tabelle D.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 200 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2674(5)	0	0,83(4)
Se	4a	0	0	0,8988(8)	1,0(1)
Li(1)	16c	0,770(2)	0,181(2)	0,078(2)	1,5(2)
Li(2)	8b	1/2	0,149(4)	0,205(3)	2,5(3)
Li(3)	4a	1/2	0	0,952(4)	2,4(7)
Li(4)	4a	1/2	0	0,403(4)	2,7(8)

Tabelle D.6: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 250 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2676(4)	0	0,84(4)
Se	4a	0	0	0,8988(7)	1,11(9)
Li(1)	16c	0,769(2)	0,183(2)	0,077(2)	2,2(2)
Li(2)	8b	1/2	0,150(4)	0,201(3)	3,4(4)
Li(3)	4a	1/2	0	0,949(5)	4,0(9)
Li(4)	4a	1/2	0	0,397(5)	3,9(9)

Tabelle D.7: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 300 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
N	8b	1/2	0,2677(2)	0	0,89(2)
Se	4a	0	0	0,8984(3)	1,44(5)
Li(1)	16c	0,775(1)	0,181(1)	0,077(1)	2,6(1)
Li(2)	8b	1/2	0,153(1)	0,198(1)	3,3(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,941(2)	2,5(3)
Li(4)	4a	1/2	0	0,402(2)	3,4(4)

ANHANG E

Rietveld-Verfeinerungen für Li_8TeN_2

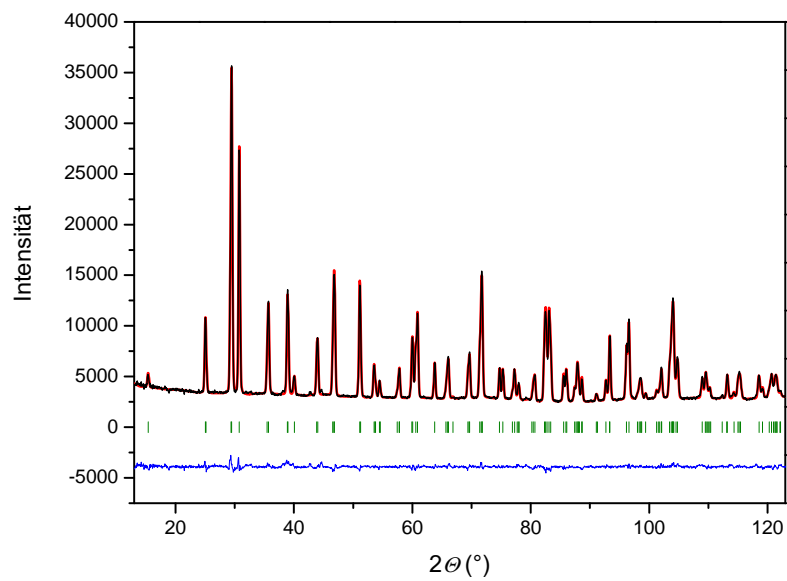


Abbildung E.1: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 3 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

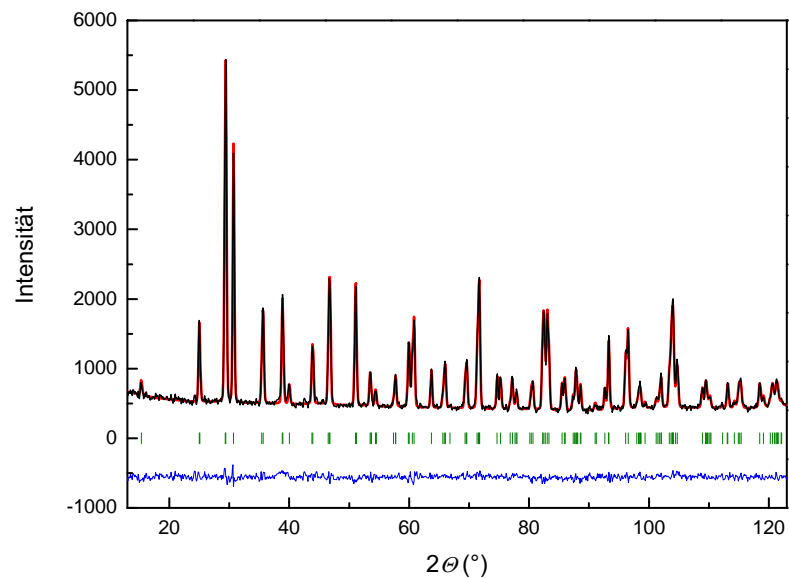


Abbildung E.2: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 50 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

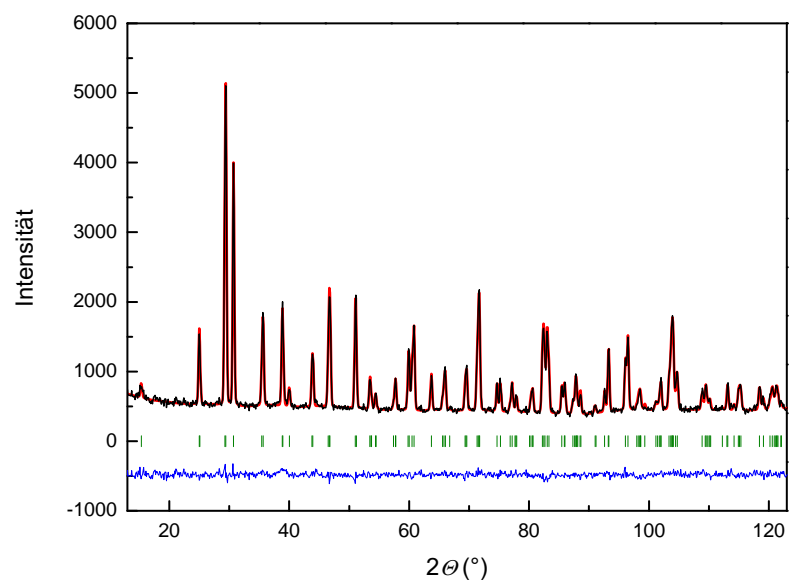


Abbildung E.3: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 100 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

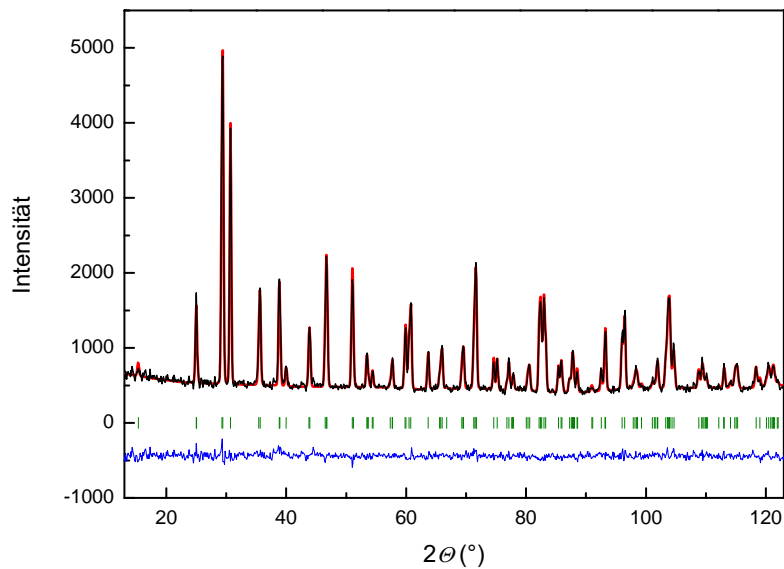


Abbildung E.4: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 150 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

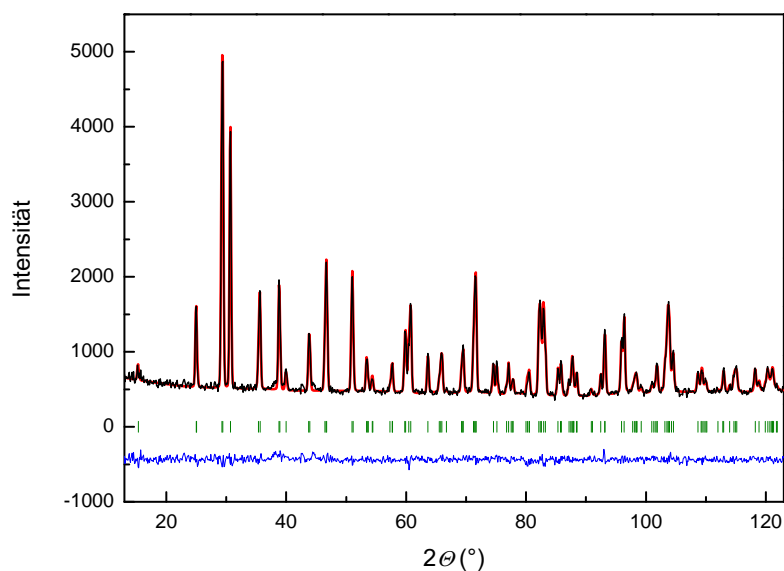


Abbildung E.5: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 200 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

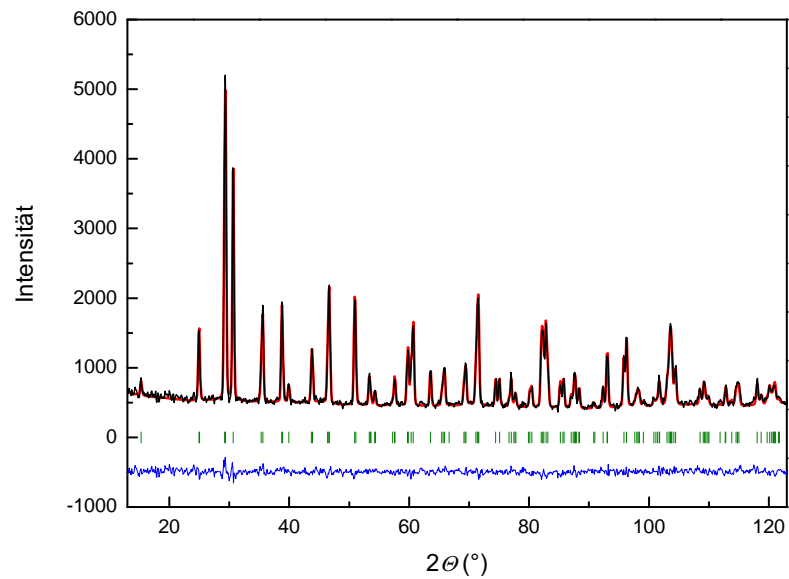


Abbildung E.6: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 250 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

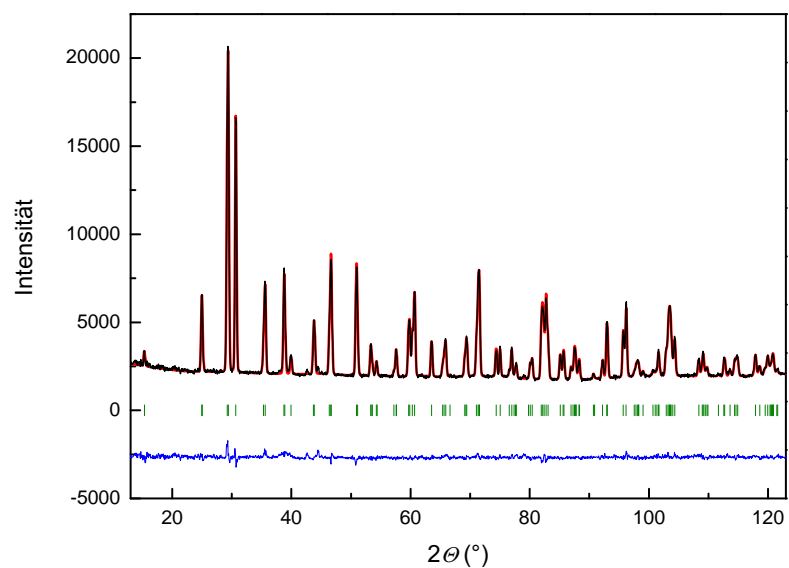


Abbildung E.7: Ergebnis der Rietfeld-Verfeinerung auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten für Li_8TeN_2 bei 300 K; gemessenes Diffraktogramm (schwarz), berechnetes Diffraktogramm (rot), zu erwartende Bragg-Reflexe (grün), Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (blau).

Tabelle E.1: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2693(1)	0	0,84(1)
Te	4a	0	0	0,8962(1)	0,76(2)
Li(1)	16c	0,7583(4)	0,1866(4)	0,0778(3)	1,55(5)
Li(2)	8b	1/2	0,1549(6)	0,1939(4)	1,58(7)
Li(3)	4a	1/2	0	0,9560(7)	2,4(1)
Li(4)	4a	1/2	0	0,3805(7)	2,5(1)

Tabelle E.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 50 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2693(2)	0	0,85(2)
Te	4a	0	0	0,8958(4)	0,82(7)
Li(1)	16c	0,756(1)	0,185(1)	0,0761(8)	1,5(1)
Li(2)	8b	1/2	0,156(1)	0,191(1)	1,7(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,954(2)	2,8(4)
Li(4)	4a	1/2	0	0,382(2)	2,3(3)

Tabelle E.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 100 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2697(2)	0	0,93(3)
Te	4a	0	0	0,8969(4)	0,73(7)
Li(1)	16c	0,759(1)	0,189(1)	0,0784(8)	1,6(1)
Li(2)	8b	1/2	0,156(1)	0,192(1)	1,7(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,957(2)	3,9(5)
Li(4)	4a	1/2	0	0,375(2)	3,0(4)

Tabelle E.4: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 150 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2689(2)	0	1,02(3)
Te	4a	0	0	0,8958(5)	1,05(8)
Li(1)	16c	0,753(1)	0,184(1)	0,0775(8)	1,5(1)
Li(2)	8b	1/2	0,154(1)	0,193(1)	2,0(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,953(2)	2,4(4)
Li(4)	4a	1/2	0	0,376(2)	2,8(4)

Tabelle E.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 200 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2689(2)	0	1,06(3)
Te	4a	0	0	0,8958(5)	1,14(8)
Li(1)	16c	0,757(1)	0,185(1)	0,0783(9)	1,8(1)
Li(2)	8b	1/2	0,158(1)	0,193(1)	2,2(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,955(2)	2,2(4)
Li(4)	4a	1/2	0	0,378(2)	2,6(4)

Tabelle E.6: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 250 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2689(2)	0	0,99(3)
Te	4a	0	0	0,8956(5)	1,19(9)
Li(1)	16c	0,758(1)	0,186(1)	0,079(1)	1,9(1)
Li(2)	8b	1/2	0,156(2)	0,189(1)	2,2(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,952(2)	2,5(4)
Li(4)	4a	1/2	0	0,375(2)	3,5(5)

Tabelle E.7: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 300 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
N	8b	1/2	0,2687(1)	0	1,18(1)
Te	4a	0	0	0,8961(2)	1,45(4)
Li(1)	16c	0,7576(5)	0,1849(6)	0,0779(4)	2,22(8)
Li(2)	8b	1/2	0,1567(8)	0,1930(6)	2,7(1)
Li(3)	4a	1/2	0	0,9537(8)	2,2(1)
Li(4)	4a	1/2	0	0,379(1)	3,3(2)

ANHANG F

Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2

Tabelle F.1: Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K).

Parameter ^{Zusammensetzung}	Li_8SeN_2	Li_8TeN_2
Masse pro Formeleinheit	162,5 g/mol	211,14 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I4_1md$	
Zellparameter	$a = 7,0240(1) \text{ \AA}$ $c = 9,9529(5) \text{ \AA}$ $V = 491,05(3) \text{ \AA}^3$	$a = 7,1905(1) \text{ \AA}$ $c = 10,2339(1) \text{ \AA}$ $V = 529,12(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit/Zelle	$Z = 4$	
Dichte	$\rho = 2,1979 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 2,6504 \text{ g/cm}^3$
Temperatur	$T = 300 \text{ K}$	
Wellenlänge	$\lambda = 1,5482 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,9$	$\mu = 1,2$
Messbereich 2θ	22,3–125 °	12,3–124 °
Schrittweite	0,05	0,05
Anzahl Profilpunkte	2055	2235
Anzahl Parameter	23	
Anzahl Strukturparameter	15	
χ^2	6,99	2,73
Gütefaktoren	$R_{\text{Bragg}} = 3,80$ $R_{\text{F}} = 2,22$	$R_{\text{Bragg}} = 3,52$ $R_{\text{F}} = 2,00$

Tabelle F.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2681(2)	0	0,51(2)
Se	4a	0	0	0,8981(3)	0,67(4)
Li(1)	16c	0,775(1)	0,182(1)	0,077(1)	1,7(1)
Li(2)	8b	1/2	0,154(1)	0,199(1)	2,5(2)
Li(3)	4a	1/2	0	0,950(2)	2,1(3)
Li(4)	4a	1/2	0	0,398(2)	2,1(3)

Tabelle F.3: Bindungsabstände für Li_8SeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Zum Vergleich sind interatomare Abstände literaturbekannter Verbindungen aufgeführt. Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand und steht in Zusammenhang mit den Abbildungen 4.12 und 4.15 auf Seite 53 und 54.

Abstände (Å)	Literaturdaten (Å)	
N··Li(1) (2×)	2,160(9)	Li··N ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 2): 1,939 [4]
N··Li(1)* (2×)	2,170(8)	Li··N ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,130 [4]
N··Li(2) (2×)	2,02(1)	
N··Li(2)*	2,13(1)	
N··Li(3)	1,948(5)	
N··Li(4)	2,20(1)	
Se··Li(1) (4×)	2,707(9)	Li··Se (Li_2Se , Se: KZ = 8): 2,605 [117]
Se··Li(1)* (4×)	2,822(8)	
Se··Li(4)	2,49(2)	
Li··Li	$\geq 2,16(1)$	Li··Li ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,106 [4]
Se··N	$\geq 3,976(3)$	

Tabelle F.4: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Aufgrund des azentrischen Raumgruppentyps wird die z-Koordinate der Stickstoff-Lage nicht verfeinert und auf $z = 0$ festgehalten.

Atom	Wyck.	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
N	8b	1/2	0,2693(1)	0	0,84(1)
Te	4a	0	0	0,8962(1)	0,76(2)
Li(1)	16c	0,7583(4)	0,1866(4)	0,0778(3)	1,55(5)
Li(2)	8b	1/2	0,1549(6)	0,1939(4)	1,58(7)
Li(3)	4a	1/2	0	0,9560(7)	2,4(1)
Li(4)	4a	1/2	0	0,3805(7)	2,5(1)

Tabelle F.5: Bindungsabstände für Li_8TeN_2 (Neutronenbeugung, 3 K). Zum Vergleich sind interatomare Abstände literaturbekannter Verbindungen aufgeführt. Das Symbol „*“ kennzeichnet den jeweils längeren Abstand und steht in Zusammenhang mit den Abbildungen 4.12 und 4.15 auf Seite 53 und 54.

Abstände (Å)		Literaturdaten (Å)
N··Li(1) (2×)	2,107(3)	Li··N ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 2): 1,939 [4]
N··Li(1)* (2×)	2,223(3)	Li··N ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,130 [4]
N··Li(2) (2×)	2,079(3)	
N··Li(2)*	2,148(5)	
N··Li(3)	1,988(2)	
N··Li(4)	2,130(5)	
Te··Li(1) (4×)	2,877(3)	Li··Te (Li_2Te , Te: KZ = 8): 2,807 [117]
Te··Li(1)* (4×)	2,931(3)	
Te··Li(4)	2,720(8)	
Li··Li	$\geq 2,216(4)$	Li··Li ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, Li: KZ = 3): 2,106 [4]
Te··N	$\geq 4,2193(6)$	

ANHANG G

Thermische Expansion für Li_8SeN_2 (3–900 K) und Li_8TeN_2 (3–1000 K)

Tabelle G.1: Zellparameter a und c , c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
3	7,0240(1)	9,9529(5)	1,4169	491,05(3)
50	7,0240(3)	9,952(1)	1,4169	491,04(6)
100	7,0255(3)	9,9557(9)	1,4171	491,39(5)
150	7,0287(3)	9,959(1)	1,4170	492,03(6)
200	7,0330(3)	9,964(1)	1,4168	492,89(7)
250	7,0387(3)	9,973(1)	1,4170	494,14(6)
300	7,0453(1)	9,9895(4)	1,4179	495,85(2)

Tabelle G.2: Zellparameter a und c , c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung im Temperaturbereich 295–900 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
295	7,0572(2)	10,0030(4)	1,4174	498,19(1)
423	7,0786(2)	10,0422(3)	1,4186	503,18(1)
473	7,0884(4)	10,0576(5)	1,4188	505,35(1)
573	7,1084(2)	10,0951(3)	1,4201	510,10(1)
723	7,1427(2)	10,1513(3)	1,4212	517,90(1)
873	7,1854(2)	10,2089(4)	1,4207	527,09(1)

Tabelle G.3: Zellparameter a und c , c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten im Temperaturbereich 3–300 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
3	7,1905(1)	10,2339(1)	1,4233	529,12(1)
50	7,1906(1)	10,2341(3)	1,4233	529,16(2)
100	7,1919(1)	10,2372(3)	1,4234	529,51(2)
150	7,1945(2)	10,2425(4)	1,4237	530,16(3)
200	7,1988(2)	10,2506(4)	1,4239	531,22(3)
250	7,2047(2)	10,2620(4)	1,4243	532,69(3)
300	7,2116(1)	10,2755(1)	1,4249	534,40(1)

Tabelle G.4: Zellparameter a und c , c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung im Temperaturbereich 295–1000 K.

T (K)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
295	7,2153(1)	10,2826(1)	1,4251	535,31(1)
323	7,2202(1)	10,2909(1)	1,4253	536,45(1)
348	7,2243(1)	10,2989(1)	1,4256	537,51(1)
373	7,2287(1)	10,3069(1)	1,4258	538,58(1)
398	7,2337(1)	10,3155(1)	1,4260	539,78(1)
423	7,2385(1)	10,3242(1)	1,4263	540,94(1)
448	7,2434(1)	10,3331(1)	1,4265	542,14(1)
473	7,2486(1)	10,3418(1)	1,4267	543,38(1)
498	7,2541(1)	10,3507(1)	1,4268	544,67(1)
523	7,2595(1)	10,3596(1)	1,4270	545,95(1)
548	7,2651(1)	10,3685(2)	1,4271	547,26(1)
598	7,2762(1)	10,3863(1)	1,4274	549,88(1)
698	7,3011(1)	10,4245(1)	1,4278	555,69(1)
798	7,3303(1)	10,4657(2)	1,4277	562,35(1)
898	7,3629(1)	10,5079(2)	1,4271	569,65(2)
998	7,4044(2)	10,5429(4)	1,4238	578,01(3)

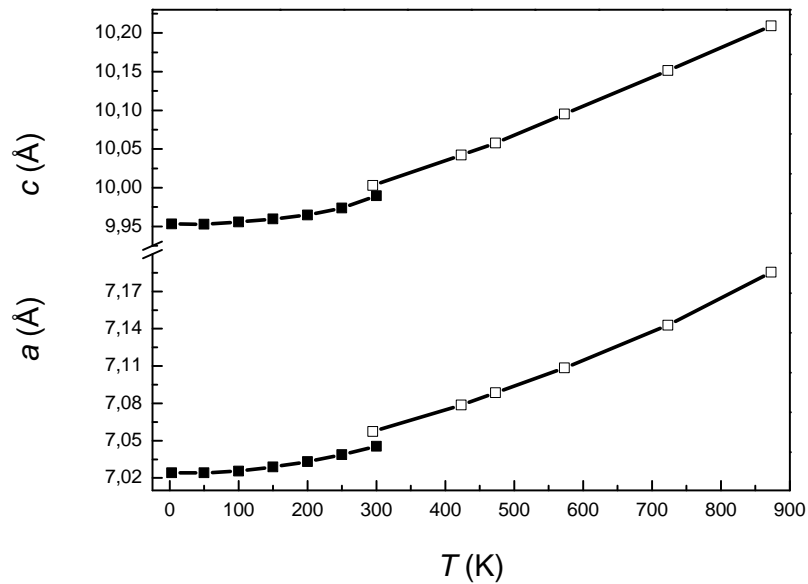


Abbildung G.1: Zellparameter a und c für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (3–300 K, geschlossene Symbole) und Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung (295–900 K, offene Symbole). Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

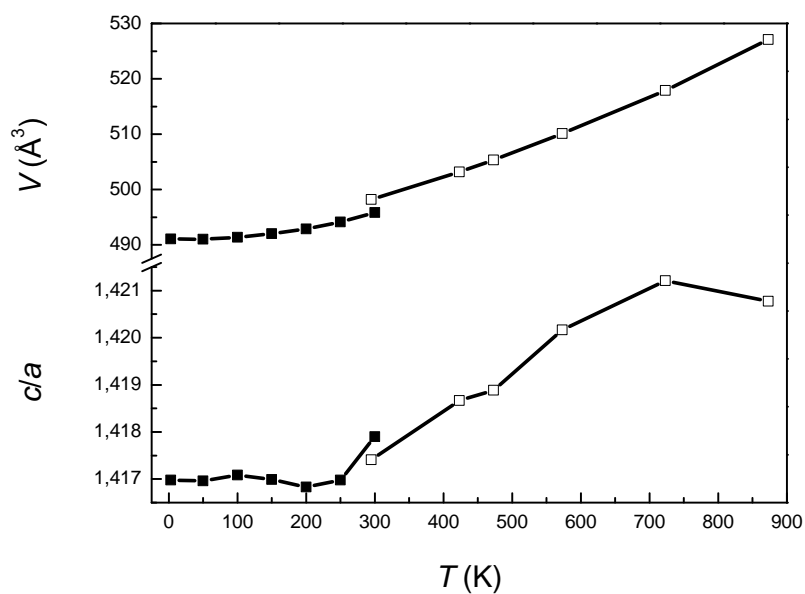


Abbildung G.2: c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8SeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (3–300 K, geschlossene Symbole) und Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung (295–900 K, offene Symbole). Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

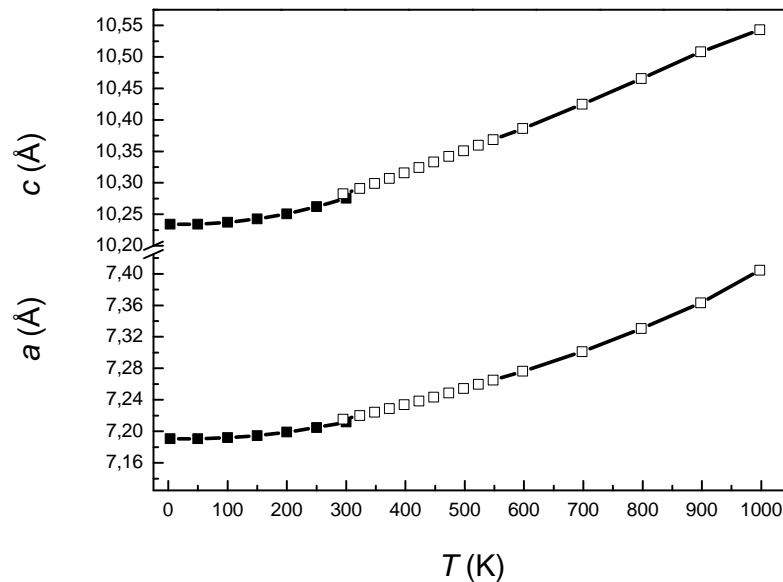


Abbildung G.3: Zellparameter a und c für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (3–300 K, geschlossene Symbole) und Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung (295–1000 K, offene Symbole). Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

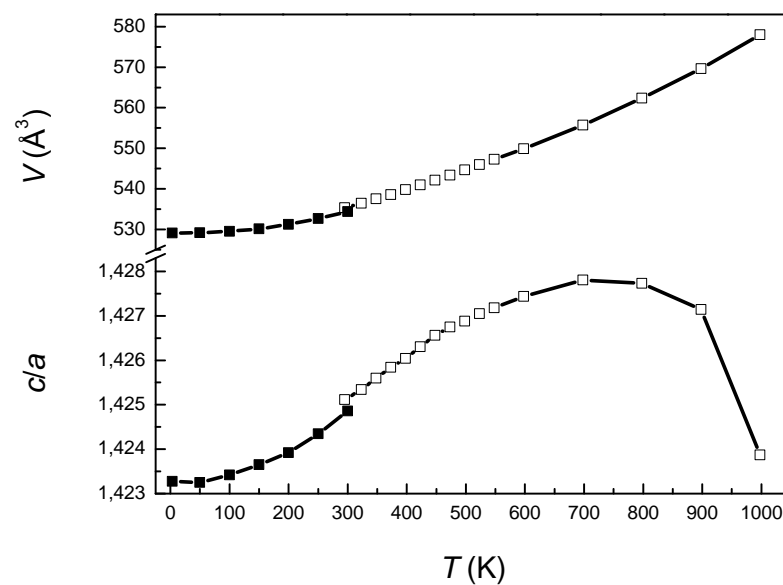


Abbildung G.4: c/a -Verhältnis und Zellvolumen V für Li_8TeN_2 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (3–300 K, geschlossene Symbole) und Röntgenbeugungsdaten mit Synchrotron-Strahlung (295–1000 K, offene Symbole). Die Fehlerintervalle liegen innerhalb der Symbolflächen.

ANHANG H

Strukturdaten: Exkurs lithium-reiche Nitrid-Pniktide

Tabelle H.1: Strukturbestimmung und Verfeinerung für Li_3E ($E = \text{As, Sb, Bi}$) (Röntgenbeugung am Einkristall, 293 K).

Parameter	Formeleinheit	Li_3As	Li_3Sb	Li_3Bi
Masse pro Formeleinheit		95,74 g/mol	142,58 g/mol	229,8 g/mol
Kristallsystem, Raumgruppe		hexagonal, $P6_3/mmc$	hexagonal, $P6_3/mmc$	kubisch, $Fm\bar{3}m$
Zellparameter		$a = 4,3647(1)\text{Å}$ $c = 7,7853(3)\text{Å}$ $V = 128,444(6)\text{Å}^3$	$a = 4,6704(1)\text{Å}$ $c = 8,3051(3)\text{Å}$ $V = 156,886(7)\text{Å}^3$	$a = 6,6640(2)\text{Å}$ $V = 295,941(8)\text{Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle		$Z = 2$	$Z = 2$	$Z = 4$
Dichte		$\rho = 2,475\text{ g/cm}^3$	$\rho = 3,018\text{ g/cm}^3$	$\rho = 5,158\text{ g/cm}^3$
Temperatur		$T = 293(2)\text{ K}$		
Messgerät		<i>Xcalibur 3</i> der Firma <i>Oxford Diffraction</i>		
Strahlungsart		$\text{MoK}\alpha(\lambda = 0,71073\text{ Å})$, Graphitemonochromator)		
Messbereich		$10,48^\circ \leq 2\theta \leq 49,84^\circ$ $-5 \leq h, k, \leq 5$ $-9 \leq l \leq 9$	$9,82^\circ \leq 2\theta \leq 60,34^\circ$ $-6 \leq h, k, \leq 6$ $-11 \leq l \leq 11$	$10,6^\circ \leq 2\theta \leq 48,36^\circ$ $-7 \leq h, k, l \leq 7$
Absorptionskoeffizient		$\mu = 12,810\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 8,448\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 59,21\text{ mm}^{-1}$
Anzahl Reflexe		2163 gemessene 60 unabhängige	4003 gemessene 114 unabhängige	1437 gemessene 25 unabhängige
Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$		57	107	25
Anzahl Parameter		6	5	4
Restelektronendichte		$1,08\text{ e Å}^{-3}$	$1,37\text{ e Å}^{-3}$	$1,21\text{ e Å}^{-3}$

weiter auf der nächsten Seite...

Fortsetzung...

Gütefaktoren	$R_{\text{int}} = 0,0692$ $R_1 = 0,0152$ $\omega R_2 = 0,0363$	$R_{\text{int}} = 0,0529$ $R_1 = 0,0192$ $\omega R_2 = 0,0407$	$R_{\text{int}} = 0,2699$ $R_1 = 0,0317$ $\omega R_2 = 0,0652$
Goodness of Fit	$S = 1,239$	$S = 1,180$	$S = 1,291$

Tabelle H.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_3As .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
As	2c	1/3	2/3	1/4	0,0092(4)
Li(1)	2b	0	0	1/4	0,016(2)
Li(2)	4f	2/3	1/3	0,083(1)	0,016(2)

Tabelle H.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_3Sb .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	0,0110(1)
Li(1)	2b	0	0	1/4	0,0121(3)
Li(2)	4f	2/3	1/3	0,087(1)	0,020(2)

Tabelle H.4: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Li_3Bi .

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Bi	4a	0	0	0	0,0107(9)
Li(1)	8c	1/4	1/4	1/4	0,02(1)
Li(2)	4b	1/2	1/2	1/2	0,03(3)

Tabelle H.5: Strukturbestimmung und Verfeinerung für „ $\text{Li}_9\text{Sb}_2\text{N}$ “ (Röntgenbeugung am Einkristall, 293 K).

Parameter	Formeleinheit	„ $\text{Li}_9\text{Sb}_2\text{N}$ “
Kristallsystem, Raumgruppe		tetragonal, $I4mcm$ (Nr.140)
Zellparameter		$a = 9,763(1) \text{ Å}$ $c = 7,747(1) \text{ Å}$ $V = 738,5(2) \text{ Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle		$Z = 4$
Temperatur		$T = 293(2) \text{ K}$
Messgerät		<i>Xcalibur 3</i> der Firma <i>Oxford Diffraction</i>
Strahlungsart		$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$, Graphitemonochromator)

weiter auf der nächsten Seite...

Fortsetzung...

Messbereich	$5,9^\circ \leq 2\theta \leq 55,56^\circ$ $-12 \leq h, k, \leq 12$ $-10 \leq l \leq 10$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7,193$
Anzahl Reflexe	8728 gemessene 258 unabhängige
Reflexe mit $ F_O \geq 4\sigma(F_O)$	249
Anzahl Parameter	4
Restelektronendichte	$5,13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Gütefaktoren	$R_{\text{int}} = 0,1266$ $R_1 = 0,1304$ $\omega R_2 = 0,2744$
Goodness of Fit	$S = 1,286$

Tabelle H.6: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für „Li₉Sb₂N“.

Atom	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Sb	8h	0,1614(2)	0,6614(2)	0	0,0172(9)
N	4a	0	0	1/4	0,03(1)

ANHANG I

Verwendete Chemikalien

Tabelle I.1: Verwendete Chemikalien, Beschaffenheit und Reinheit.

Verwendete Chemikalien	Hersteller	Reinheit	Beschaffenheit
Argon	Air Liquide	4.6	gasförmig
Stickstoff	Westfalen	5.0	gasförmig
Ammoniak	Air Liquide	3.8/UHP	gasförmig
Neodymium	Alfa Aesar	99,9%	Stangen
Lanthan	Hunan Institute of Rare Earth Metal Materials	k. A.	Stangen
Cerium	Alfa Aesar	k. A.	Stangen
Praseodymium	Hunan Institute of Rare Earth Metal Materials	k. A.	Stangen/ Pulver
Samarium	Hunan Institute of Rare Earth Metal Materials	k. A.	Dendriten
Europium	Hunan Institute of Rare Earth Metal Materials	99,9%	Dendriten
Arsen	ChemPur	99,9999%	Pulver/ Dendriten
Antimon	ChemPur	99,9999%	Dendriten
Tellur	Alfa Aesar	99,999%	Pulver
Tantal	ChemPur	99,9%	Pulver
Nickel	ChemPur	99,99%	Pulver
Chrom	ChemPur	99,99%	grobes Pulver

weiter auf der nächsten Seite...

Fortsetzung...

Vanadium	ChemPur	99,9%	kleine Stangen (Stücke)
Molybdän	ChemPur	99,95%	Pulver
Mangan	ChemPur	99,99%	Dendriten/ Pulver
Eisen	ChemPur	99,9%	Pulver
Kupfer	ChemPur	k. A.	Pulver
Gallium	ChemPur	99,99%	Dendriten
Niob-Rohr	ChemPur	99,99%	Rohre
Tantal-Rohr	ChemPur	99,99%	Rohre
Nickel-Rohr	ChemPur	99,99%	Rohre
Wolfram-Tiegel	ChemPur	99,99%	Tiegel
Tantal-Tiegel	ChemPur	99,99%	Tiegel
Niobium-Tiegel	ChemPur	99,99%	Tiegel
Molybdänium-Tiegel	ChemPur	99,99%	Tiegel
Lithium	Aldrich	99,9%	Stangen
Calcium	ChemPur	99,98%	Dendriten
Zinn	ChemPur	99,99%	Dendriten (Stücke)
Bismut	Riedel	99,999%	Dendriten
Selen	ChemPur	99,999%	Kugeln/ Pulver
Calciumchlorid	Aldrich	k. A.	Pulver
Cer(IV)-fluorid	Aldrich	99%	Pulver
Cer(III)-chlorid	Aldrich	99,9%	Pulver
Chromchlorid	ABCR	99,9%	Pulver

ANHANG J

Definition der Güterwerte aus einer Kristallstrukturbestimmung

Güterwerte für eine Verfeinerung am Einkristall:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum F_o^2}$$

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum F_o^2}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

F_o^2 gemessene und korrigierte Intensität eines Reflexes

$\overline{F_o^2}$ Mittelwert der korrigierten Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe

F_c berechneter Strukturfaktor

$\sigma(F_o^2)$ Standardabweichung des Strukturfaktorquadrats

w Gewicht eines Reflexes $w = \frac{1}{\sigma^2 + kF_o^2}$ (k empirisch meist bei 0.001–0.05)

Güterwerte für eine Verfeinerung am mikrokristallinen Pulver (Rietveld):

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_K(obs)} - \sqrt{I_K(calc)}|}{\sum \sqrt{I_K(obs)}}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum I_K(obs)}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{(N - P + C)}}$$

y_{oi} gemessene Intensität

y_{ci} berechnete Intensität

I_K Integral über die Intensitäten des Reflexes K

w_i Gewichtung der Messpunkte ($1/y_i$)

N Anzahl der Messpunkte

P Parameter

C Restriktionen

Literaturverzeichnis

- [1] Riedel, E. *Moderne Anorganische Chemie*, 2nd ed.; Walter de Gruyter, 2003.
- [2] Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter, 1985.
- [3] Zintl, E.; Brauer, G. *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 297.
- [4] Rabenau, A.; Schulz, H. *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 155.
- [5] Boukamp, B. A. *Phys. Lett.* **1976**, *58A*, 231.
- [6] van Alpen, U.; Rabenau, A.; Talat, G. H. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *30*, 621.
- [7] Rabenau, A. *Festkörperprobleme XVIII* **1978**, 77.
- [8] *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1978**, *26*, 310.
- [9] Niewa, R.; Vajenine, G. V.; DiSalvo, F. J.; Luo, H.; Yelon, W. B. *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 63.
- [10] Landrum, G. A.; Dronskowski, R.; Niewa, R.; DiSalvo, F. J. *Chemistry - A European Journal* **1999**, *5*, 515–522.
- [11] Niewa, R.; Zherebtsov, D. A.; Borrmann, H.; Kniep, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2505.
- [12] Marx, R. *Habilitationsschrift*, Freie Universität Berlin, **2002**.
- [13] Marx, R. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 197.
- [14] Hartwig, P.; Weppner, W.; Wichelhaus, W. *Mat. Res. Bull.* **1979**, *14*, 493.
- [15] Hartwig, P.; Weppner, W.; Wichelhaus, W.; Rabenau, A. *Solid State Communications* **1979**, *30*, 601.
- [16] Hartwig, P.; Rabenau, A.; Weppner, W. *J. Less-Common Met.* **1981**, *80*, 81.

- [17] Weppner, W.; Hartwig, P.; Rabenau, A. *J. Power Sources* **1981**, *6*, 251.
- [18] NETZSCH, *Accessories and Spare Parts of STA 449 C*; Technical Report, 2005.
- [19] Lueken, H. *Magnetochemie*, 1st ed.; Teubner Studienbücher Chemie, 1999.
- [20] Pecher, O. *persönliche Mitteilung*.
- [21] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 567.
- [22] Profeta, M.; Mauri, F.; Pickard, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 541.
- [23] Dronskowski, R.; Bloechl, P. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [24] Müller, U. *Anorganische Strukturchemie*, 5th ed.; Vieweg+Teubner, 2006.
- [25] Schenk, C. *MiKTEX 2.7*, open source, 2009.
- [26] Wiegand, S. *TEXnicCenter 1 Beta 7.01*, open source, 2006.
- [27] Morton O. A., e. *JabRef version 2.3.1*, General Public License, 2007.
- [28] Pospiech, M. *LATEX-Vorlagen*: <http://www.matthiaspospiech.de/latex/>.
- [29] Niedermair, E.; Niedermair, M. *LaTeX Praxisbuch*, 1st ed.; Franzis, 2004.
- [30] STOE, *WinXPOW*, Darmstadt, 2003, Version 2.08.
- [31] NETZSCH, *NETZSCH Proteus-Thermal Analysis*, Selb/Bayern, 2006, Version 4.8.2.
- [32] Oxford-Diffraction, *CrysAlis RED*, 1995-2006, Version 1.171.
- [33] Rodriguez-Carvajal, J. *FullProf*, 2001.
- [34] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. *WinPLOTR*, 2000.
- [35] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1997.
- [36] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1997.
- [37] Brandenburg, K. *Diamond*, Crystal Impact GbR Bonn, 1997-2006, Version 3.1d.
- [38] Bruker, A. *XPREP*, 1997, Version 5.1.

- [39] Corel, *Corel Graphics Suite X3*, 2006.
- [40] OriginLab, *OriginPro 7.5G SR6*, 2006.
- [41] Microsoft, *Microsoft Office Excel 2003*, 2003.
- [42] Villers, P. *PAULING FILE-Inorganic Materials Database and Design System*, 2003.
- [43] FindIt, *ICSC-Inorganic Crystal Structure Database*, 2009, Version 1.4.6.
- [44] Niewa, R.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2733.
- [45] Broll, S.; Jeitschko, W. *Z. Naturforsch.* **50** **1995**, *50b*, 905.
- [46] Benz, R.; Zachariasen, W. H. *J. Nucl. Mater.* **1970**, *37*, 109.
- [47] Marchand, R.; Lernarchand, V. *J. Less-Common Met.* **1981**, *80*, 157.
- [48] Gal, Z. A.; Cario, L.; DiSalvo, F. J. *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 1033–1036.
- [49] Cario, L.; Gal, Z. A.; Braun, T. P.; DiSalvo, F. J.; Blaschkowski, B.; Meyer, H. J. *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *162*, 90–95.
- [50] Chevire, F.; Ranjan, C.; DiSalvo, F. J. *Solid State Communications* **2009**, *149*, 273.
- [51] Isnard, O.; Miraglia, S.; Soubeyroux, J. L.; Fruchart, D. *J. Alloys Comp.* **1992**, *190*, 129 (und darin angegebene Literaturstellen).
- [52] Miraglia, S.; Soubeyroux, J. L.; Kolbeck, C.; Isnard, O.; Fruchart, D.; Guillot, M. *J. Less-Common Met.* **1991**, *171*, 51.
- [53] Yang, Y.; Zhang, X.; Kong, L.; Pan, Q.; Yang, J.; Ding, Y.; Zhang, B.; Ye, C.; Jin, L. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 6018.
- [54] Jaswal, S. S.; Yelon, W. B.; Hadjipanayis, G. C.; Wang, Y. Z.; Sellmyer, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*(5), 644.
- [55] Stalick, J. K.; Gotaas, J. A.; Cheng, S. F.; Cullen, J.; Clark, A. E. *Materials Letters* **1991**, *12*, 93.
- [56] Ibberson, R. M.; Moze, O.; Jacobs, T. H.; Buschow, K. H. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 1219.

- [57] Isnard, O.; Miraglia, S.; Soubeyroux, J. L.; Fruchart, D.; Pannetier, J. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 2920.
- [58] Yan, Q. W.; Zhang, P. L.; Wei, Y. N.; Sun, K.; Hu, B. P.; Wang, Y. Z.; Liu, G. C.; Gau, C.; Cheng, Y. F. *Phys. Rev. B* **1993**, *48(5)*, 2878.
- [59] Yang, C. J.; Lee, W. Y.; Shin, H. S. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74(11)*, 6824.
- [60] Kajitani, T.; Morii, Y.; Funahashi, S.; Iriyama, T.; Kobayashi, K.; Kato, H.; Nakagawa, Y.; Hiraya, K. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73(10)*, 6032.
- [61] Long, G. J.; Pringle, O. A.; Grandjean, F.; Yelon, W. B.; Buschow, K. H. J. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74(1)*, 504.
- [62] Yan, Q. M.; Zhang, P. L.; Wei, Y. N.; Sun, K.; Hu, B. P.; Wang, Y. Z.; Liu, G. C.; Gou, C.; Chen, D. F. *J. Alloys Comp.* **1995**, *222*, 141.
- [63] Voronin, V. I.; Zinin, A. V.; Kudrevatykh, N. V.; Pirogov, A. N. *J. Alloys Comp.* **1998**, *266*, 39.
- [64] Teresiak, A.; Kubis, M.; Mattern, N.; Wolf, M.; Gruner, J. W.; Mueller, K. H. *J. Alloys Comp.* **1999**, *292*, 212.
- [65] Headspith, D. A.; Sullivan, E.; Greaves, C.; Francesconi, M. G. *J. Amer. Soc.* **2009**, im Druck.
- [66] Klatyk, J.; Kniep, R. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 445.
- [67] Niewa, R.; Wagner, F.; Schnelle, W.; Hochrein, O.; Kniep, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5215–5222.
- [68] Klatyk, J.; Niewa, R.; Kniep, R. *Z. Naturforsch.* **2000**, *55*, 988.
- [69] Vogt, T.; Schweda, E.; Laval, J. P.; Frit, B. *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 324.
- [70] Uhrlandt, S.; Meyer, G. *J. Alloys Comp.* **1995**, *225*, 171.
- [71] Schwanitz-Schueller, U.; Simon, A. *Z. Naturforsch. Teil B* **1985**, *40*, 705.
- [72] Mattausch, H. J.; Simon, A. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 398.
- [73] Mattausch, H. J.; Simon, A. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 399.
- [74] Ehrlich, G. M.; Badding, M. E.; Brese, N. E.; Trail, S. S.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Comp.* **1994**, *206*, 95.

- [75] Meyer, M.; Lissner, F.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem* **2000**, *626*, 1205.
- [76] Simon, A.; Koehler, T. *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 279.
- [77] Mattausch, H. J.; Simon, A. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 397.
- [78] Lulei, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 777.
- [79] Mattausch, H. J.; Kremer, R. K.; Simon, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 649.
- [80] Kieffer, R.; Ettmayer, P.; Petter, F. *Monatsh. Chem.* **1971**, *102*, 1182.
- [81] Anselin, F.; Lorenzelli, N.; Lallement, R.; Veyssie, J. J. *Phys. Lett.* **1965**, *19*, 174.
- [82] Vennos, D.; Badding, M.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4059.
- [83] Kotani, A.; Mizuta, H.; Jo, T.; Parlebas, J. C. *Solid State Commun.* **1985**, *53*, 805.
- [84] Dumschat, J. *Dissertation*, Fachbereich Physik der Universität-GH-Paderborn, **1999**.
- [85] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Atom- und Molekularphysik* **1966**, *2*, year.
- [86] Dashjav, E.; Kreiner, G.; Schnelle, W.; Wagner, F. R.; Kniep, R.; Jeitschko, W. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 646.
- [87] Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Crystallogr.* **1969**, *B 25*, 925.
- [88] *Binary Alloys Phase Diagrams*, Second Edition ed.; Massalski, T. B., Ed.; ASM International, 1990; Vol. 3, p 2465.
- [89] Baur, W. H. *Cryst. Rev.* **1987**, *1*, 57.
- [90] Jansen, M.; Letschert, H. P. *Nature* **2000**, *404*, 980.
- [91] Al-Mamouri, M.; Edwards, P. P.; Greaves, C.; Slaski, M. *Nature* **1994**, *369*, 382.
- [92] Sattlegger, H. *Dissertation*, Universität Würzburg, **1964**.
- [93] Sattlegger, H.; Hahn, H. *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 534.
- [94] Sattlegger, H.; Hahn, H. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1970**, *379*, 293.
- [95] Marx, R. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1061.
- [96] Marx, R.; Mayer, H. M. *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1353.
- [97] Marx, R.; Mayer, H. M. *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 525.

- [98] Marx, R.; Mayer, H. M. *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 90.
- [99] Marx, R. *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 241.
- [100] Marx, R.; Ibberson, R. M. *J. Alloys Comp.* **1997**, *261*, 123.
- [101] Marx, R. *J. Alloys Comp.* **1997**, *256*, 196.
- [102] Marx, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1912.
- [103] Hartwig, P.; Weppner, W.; Wichelhaus, W.; Rabenau, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 74.
- [104] Kitahama, K.; Furukawa, Y.; Kawai, S.; Nakamura, O. *Solid State Ionics* **1981**, *3/4*, 335.
- [105] Jia, Y.; Yang, J. *Solid State Ionics* **1997**, *96*, 113.
- [106] Weisser, U. *Dissertation*, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2003**.
- [107] Marx, R.; Lissner, F.; Schleid, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2151.
- [108] Weisbach, A. *Neues Jahrb. Mineral.* **1886**, *2*, 67.
- [109] Winkler, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 210.
- [110] Deiseroth, H. J.; Kong, S. T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 767.
- [111] Deiseroth, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2006.
- [112] Nickel, V.; Deiseroth, H. J.; Weichert, K.; Maier, J. *Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithium-Argyroditen*, Poster ed.; 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, 1999.
- [113] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th ed.; Teil A; Verlag Chemie GmbH, 1927; p 33.
- [114] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th ed.; Teil A; Verlag Chemie GmbH, 1953; p 189.
- [115] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th ed.; Teil A; Verlag Chemie GmbH, 1940; p 177.

-
- [116] Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Fifth edition ed.; Kluwer Academic Publishers, 2002; Vol. A.
- [117] Zintl, E.; Harder, A.; Dauth, B. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1934**, *40*, 588.
- [118] Wondratschek, H.; Müller, U. *International Tables for Crystallography*, First edition ed.; Kluwer Academic Publishers, 2004; Vol. A1.
- [119] Bärnighausen, H.; MATCH, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139.
- [120] Boyce, J. B.; Huberman, B. A. *Phys. Rep.* **1979**, *51*, 189.
- [121] Keen, D. A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, R819.
- [122] Brauer, G.; Zintl, E. *Z. Phys. Chem. B* **1937**, *22*, 829.
- [123] Benda, K.; Juza, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 172.
- [124] Monconduit, L.; Tillard-Charbonnel, M.; Belin, C. *J. Solid State Chem.* **2000**, *156*, 37.

Index

A

Actinoide	13
Archimedische Körper	54
Argyrodite	39

B

Bärnighausen Stammbaum	54
Bravais-Gitter	55

C

COHP	9
COOP	29
Coulomb-Potential	51
Curie-Weiss-Gesetz	25

D

Debye-Scherrer	10
DESY	9, 10
Diffraktometrie	10
DOS	9, 28
DSC	6
DTA	6

E

EDX	8
EXAFS-II	9
Extended Hückel	9, 29

F

Fermi-Niveau	28
--------------------	----

Friauf-Polyeder	50, 54
FRM II	11
FWHM	66

G

Glove-Box	5
-----------------	---

H

HASYLAB	9, 10
---------------	-------

I

ICOHP	10
ICP-OES	8
IDOS	10
III-V-Halbleiter	1
Imaging-Plate	10

L

Lanthanoide	13
Laves-Phase	51
LEDs	1
LMTO	9, 29

M

Magnetische Suszeptibilität	25
-----------------------------------	----

N

Nichtoxid-Keramiken	1
---------------------------	---

R

Relative Expansion η	63
RSO-Messverfahren	8

S

Shannon-Ionenradien	32
SPODI	11
SQUID	8, 25
STADI P	10

T

TG	6
----------	---

V

VSEPR-Konzept	51
---------------------	----

W

WIG	6
-----------	---

X

XAS	8, 22
-----------	-------

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende, unter der Betreuung von Herrn Univ.-Prof. Dr. R. Nie-
wa angefertigte Arbeit selbstständig verfasst habe. Andere als die angegebenen Hilfsmittel
wurden von mir nicht verwendet. Alle angeführten Zitate wurden kenntlich gemacht.

Garching, den 11. Januar 2010

Daniel Bräunling