

DISS. ETH Nr. 21782

Festkörpersynthese bei reduzierten Temperaturen

—

über einen Sol-Gel-Prozess zur Darstellung von Nitriden und Oxidnitriden und über die Verwendung metallischer Fluxe zur Herstellung hochschmelzender Carbide

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN der ETH ZÜRICH

(Dr. sc. ETH Zürich)

vorgelegt von

Martin Robert Kotyrba

Master of Science ETH in Chemie

geboren am 03.08.1982

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Reinhard Nesper, Referent

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Korreferent

2014

Für meinen Sohn Nathan Julian

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen, die mir die Möglichkeiten eröffnet und mich entlang des Weges durch mein Doktorat begleitet haben, meinen Dank aussprechen.

Prof. Dr. Reinhard Nesper

Für die Möglichkeit diese Dissertation anzufertigen, den praktisch endlosen Freiraum sowohl im wissenschaftlichen als auch persönlichen Schaffen und Werden, seine Unterstützung und Interesse an meiner Arbeit. Lieber Reinhard, es war eine der bedeutsamsten und tiefgreifendsten Erfahrungen meines Lebens, Danke!

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher

Ich danke Ihnen für die Übernahme Korreferates sehr herzlich.

Roland Mäder

Für die Unterstützung bei meinem Projekt und die Freundschaft. Ohne seine Hilfe wäre die Entwicklung von IAEA nicht möglich gewesen. Lieber Roland, ich habe durch Dich vieles gelernt, Danke!

Dr. Michael Wörle

Für die Hilfe bei röntgenkristallographischen Problemen und seine endlose Hilfsbereitschaft und Geduld bei der Lösung von Strukturproblemen.

Dr. Frank Krumeich

Für die Ausführung der Elektronenmikroskopie und der Analyse der erhaltenen Daten.

Christian Mensing

Für unzählige Messungen zur Materialcharakterisation sowie immerwährender Unterstützung bei technischen Problemen aller Art.

Dr. Eduardo Cuervo-Reyes

Für die Berechnung und Analyse der elektronischen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, die Hilfe bei der Interpretation magnetischer Messungen und seinen erklärenden Ausführungen.

Dr. Andreas Borgschulte

Für die ausgeführten XPS-Messungen und die wertvolle Hilfestellung bei der Auswertung der erhaltenen Daten.

Christian Wegmann

Für den Zugang und die Hilfe bei der ON-Analyse.

Prof. Dr. Detlef Günther

Dr. Bodo Hattendorf, Sabrina Gschwind, Olga Borowinskaya, Kevin Guex, Kathrin Hametner, Beat Aeschlimann

Für die Ausführung zahlreicher Elementaranalysen und angepassten Ansätzen zu deren Bestimmung

Prof. Dr. Bertram Batlogg & Jakob Kanter

Für den Zugang und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen

Dr. Tommy Kaspar

Tommy danke ich für die Freundschaft und die mit mir geteilten Erfahrungen, im Labor sowie persönlich. Danke!

Dr. Florian Wächter, Dr. Adam Slabon, Philipp Reibisch, Dr. Yoann Mettan, Michèle Furlotti
Für die Diskussionen sowohl wissenschaftlicher als auch sonstiger Natur, die Hilfe, den Spass, den Unfug; kurzum für eine grossartige Zeit!

Dr. Serhiy Budnyk

Auch Ihm möchte ich für eine tolle und sehr lehrreiche Zeit bedanken. Sein Wissen und seine Erfahrung waren sehr wertvoll für mich. Vielen Dank!

Dr. Moritz Hantel

Für viele gute Gespräche und Filmabende sowie die Hilfe bei der Datenauswertung und Tipps zum Schreiben einer Dissertation. Danke!

Unsere Arbeitsgruppe:

Dr. Barbara Hellermann, Dr. Liliana Viciu, Dr. Mihai Viciu, Dr. Semih Afyon, Dr. Barbara Bieri, Dr. Anke Zürn, Dr. Xiao-Jun Wang, Frederic Hilty, Dr. Matthias Herrmann, Dr. Maria de los Angeles Cartes Dominguez, Dr. Michael Hess

Danke ich für die Hilfe, Gespräche und die schöne Zeit!

Dr. Juraj Lipscher

Für die Ausbildung und Förderung in der Chemie und die Möglichkeit zu der Teilnahme an den Chemieolympiaden. Vielen Dank!

Meiner Familie:

Für die immerwährende Liebe und Unterstützung. Danke!

Zusammenfassung

Die Stoffklassen der Nitride und Carbide sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch die Technik wichtige Forschungsbereiche, die bei weitem nicht hinreichend erschlossen sind, obwohl es zahlreiche Anwendungen für sie gibt, z.B. als keramische und metallisch-leitende Werkstoffe mit hoher Beanspruchbarkeit wegen ihrer grossen physikalischen und chemischen Stabilitäten. Sie sind zwar Teil umfangreicher Forschungen, wie etwa neuer Nitrid-basierter Halbleiter für die LED-Technologie oder Werkstoffen mit speziellen Eigenschaften (MAX-Phasen, Hartmetalle, Beschichtungen). Die Beschränkung der Carbide als Legierungsbestandteile wird zunehmend durch das Erschliessen neuer Verbindungen überwunden. Eine wichtige Voraussetzung für die Explorierung dieser Stoffklassen ist ein erweiterter variantenreicher Zugang durch verbesserte oder neue Synthesewege.

Zentraler Aspekt ist daher sowohl die Darstellung neuer Verbindungen, als auch die Anpassung ihrer Morphologien für diverse Verwendungen durch geeignete Synthesemethoden.

Die Darstellung von Nitriden über Sol-Gel-Prozesse gibt nicht nur die Möglichkeit zur Beeinflussung der Morphologie und damit für Folgeprodukte wie Fasern, Beschichtungen, Aero- und Xerogele als auch glasartige Materialien, sondern erschliesst überhaupt erst Temperaturbereiche, in denen wenig stabile bzw. metastabile Phasen überleben können. Solche Prozesse sind bisher nicht in befriedigendem Mass zugänglich.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und der Konstruktion einer Experimentalappatur zur Darstellung von (ternären) Übergangsmetallamiden und -imiden in Form eines Sol-Gel-Prozesses und dem weiteren Kondensationsverlauf zu den entsprechenden Übergangsmetallnitriden hin. Der Entwicklung der Apparatur wird ein Syntheschema zugrunde gelegt, welches ein möglichst breites Spektrum an synthetisierbaren Verbindungen abdeckt. Die Übergangsmetallamide und -imide werden über Metathesereaktionen mit Alkalimetallamiden erhalten. Viele der binären Metallamide zeigen ein amphoterer Verhalten in flüssigem Ammoniak, was die Darstellung ternärer Amide ermöglicht.

Die Metallamide lassen sich unter Abbau von als Amid und Imid gebundenen Ammoniak zu den Nitriden thermolysieren. Der Abbau findet dabei teilweise bereits bei Temperaturen des flüssigen Ammoniak statt und ist bis auf wenige Ausnahmen bei Temperaturen $< 500\text{ °C}$ bereits vollständig. Die Abgabe des Ammoniak ist nur unter sehr hohen Gleichgewichtsdrücken im Bereich mehrerer hundert Mpa reversibel und kann daher auch in flüssigem Ammoniak bei erhöhten Temperaturen ausgeführt werden. Dies erlaubt die Darstellung von Nitriden in einem Synthesedurchgang. Die Verwendung von sauerstoffhaltigen Übergangsmetall-Präkursoren zur Amidsynthese erlaubt auch die Darstellung von (polynären) Oxidnitriden.

An den beispielhaft ausgewählten Systemen **K-Co(III)-NH_x** und **K-V(IV/V)-O-NH_x** konnte der Sol-Gel-Prozess für ein ternäres Amid/Imid- und quaternäres Oxidamid/nitrid-System gezeigt und damit die Funktionsfähigkeit der Syntheseapparatur und des verbundenen Synthesekonzeptes belegt werden. Die Produkte konnten als Xerogele erhalten werden. Die ursprüngliche Grösse der Sol-Partikel dürfte im System K-V(IV/V)-O-NH_x im nanoskopischen Bereich liegen.

Die Charakterisation der Produkte zeigte, dass zumindest im System K-V(IV/V)-O-NH_x bereits bei Raumtemperatur Nitrido- nebst Amid/Imidfunktionen vorliegen. Der anschliessende thermische Abbau führte zu einem System mit zunehmend geringerem H/N-Verhältnis. Die vollständige Abgabe des Wasserstoffs führte schliesslich zur Bildung von VN. Die Thermolyse geht einher mit einer

Schrumpfung und Verdichtung des Produktes, wobei die Morphologie bis zur Zersetzungstemperatur erhalten bleibt.

Die Thermolyse von $K-Co(III)-NH_x$ ergab einen Abbau des enthaltenen Stickstoffs und letztlich durch Reduktion sehr aktives, elementares Cobalt, dass im Verlauf weiteren Erhitzens und bei starker Gasentwicklung ein sog. „geschäumtes“ Metall ergab. Dieses Material wurde in Form eines in sich zusammenhängenden Körpers mit Poren im (Sub-)Mikrometerbereich erhalten.

Die Verwendung des hier vorgestellten Sol-Gel-Verfahrens ist nicht auf Systeme mit Alkalimetallen beschränkt. Grundsätzlich kann auch eine Ko-Fällung von zwei oder mehreren Metallamiden bei geeigneten Reaktionsbedingungen ohne Alkalimetall-Verbindung erhalten werden.

Im Rahmen der Darstellung geeigneter Übergangsmetall-Präkursoren wurden Kristalle der beiden Verbindungen $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ (*C2/c* (Nr. 15); $a = 35.188(8)$, $b = 6.7525(15)$, $c = 16.309(4)$, $\beta = 112.523(5)$) sowie $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$ (*P-1* (Nr. 2); $a = 10.7372(15)$, $b = 12.9926(19)$, $c = 13.914(2)$, $\alpha = 97.550(3)$, $\beta = 91.047(3)$, $\gamma = 103.092(3)$) erhalten und ihre Strukturen bestimmt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Verwendung von Fluxsystemen zur Darstellung neuer ternärer Carbide resp. Carbido-Aluminide im System **Y-Al-C** unter Verwendung von Lithium- und Magnesiumschmelzen. Es wurden vier neue Verbindungen gefasst, charakterisiert und ihre Kristallstrukturen bestimmt, die den früheren Untersuchungen dieses (technologisch interessanten) Phasensystems entgangen waren:

$Y_2Al_2C_3$ (*R-3m* (Nr. 166); $a = 3.5106(2)$, $c = 27.086(3)$, $\gamma = 120$), Y_3AlC_3 (*Pmma* (Nr. 51); $a = 7.0256(11)$, $b = 3.5647(6)$, $c = 9.9585(16)$), $YAIC$ (*Cmcm* (Nr. 63); $a = 3.4063(19)$, $b = 11.374(6)$, $c = 5.037(3)$) und $Y_5Al_3C_4$ (*P4/mbm* (Nr. 127); $a = 10.8439(16)$, $c = 3.5236(7)$). Alle vier Verbindungen treten in neuen eigenen Strukturtypen auf.

Die Produktbildung zeigt eine Abhängigkeit vom verwendeten Flux, was sich im Auftreten unterschiedlicher Phasen bei ansonsten vergleichbaren Synthese-Bedingungen äusserte. Die Verwendung von Lithium und Magnesium als Fluxe führte zu keinem nennenswerten Einbau dieser in die gefundenen Carbido-Aluminid-Phasen.

Die charakterisierten Verbindungen zeigen äusserst interessante Formen der chemischen Bindung, die vor allem für die Al-C-Wechselwirkungen mittels Analyse durch die Elektronenlokalisierungsfunktion erfasst wurden. In YAIC wurde eine neuartige Multielektronen-Multizentren-Bindung gefunden.

Abstract

Nitrides and carbides provide important operating areas for academic research as well as technological application. Their use as ceramic and conducting materials with high capacity to withstand stresses are part of extensive research, for example as new Nitride-based semiconductors for LED-technology or composite materials with tailored properties for both applications as metal and ceramics (MAX phases, hard metals, coatings). Limitation of carbides to alloy components is thereby overcome by new compounds. An important prerequisite for the exploration of these classes here is the access through improved or new versatile synthetic routes.

Therefore central aspect is both the preparation of new compounds, as well as adapting their morphologies to the applications by suitable synthetic methods.

The preparation of nitrides by a sol-gel derived process would make it possible to influence the morphology and thus permit subsequent products such as fibers, coatings, aero- and xerogels as well as glassy materials. In addition this would allow for lower temperatures giving access to thermodynamic less or metastable compounds. However, such a process is not yet fully meeting the demands.

The first part of the present work is dedicated to the development and construction of an experimental setup for the synthesis of (ternary) transition metal amides and imides carried out as sol-gel process and the further condensation to the corresponding transition metal nitrides. The development of the experimental apparatus is based on a synthesis scheme, which covers a broad spectrum of said compounds. The transition metal amides and imides are obtained via metathesis reactions with alkali metal amides. Many of the binary metal amides exhibit amphoteric behavior in liquid ammonia, thus allowing the preparation of ternary amides.

The metal amides can be thermolysed to the nitrides with degradation of as amide and imide bound ammonia. The release of ammonia already begins in the temperature range of liquid ammonia and is with few exceptions completed at temperatures < 500 ° C. The reversible equilibrium of the ammonia gas evolution is only at very high pressures in the range of several hundred Mpa reversible. The decomposition can therefore also be carried out in liquid ammonia at elevated temperatures. This allows the nitride preparation to be carried out in one synthesis step.

The use of oxygen-containing transition metal precursors for the amide synthesis also allows for the preparation of (quaternary) oxynitrides.

The in general very low solubilities of the metal amides serve as the basis for the synthesis in the form of a sol-gel derived process.

Based on the selected systems **K-Co(III)-NH_x** and **K-V(IV/V)-O-NH_x** the synthesis in terms of a sol-gel process for a ternary amide/imide- and a quaternary oxyamide/nitride-system was shown. Thus the function of the experimental apparatus and the associated synthesis concept is evident. The products were obtained as xerogels. Original size of the sol particles in the system K-V(IV/V)-O-NH_x are in the nanoscopic range.

The characterisation of the products showed that at least in the system K-V(IV/V)-O-NH_x nitrido- and amide/imide functions were present together already at room temperature. The following thermal degradation resulted in a system with increasingly lower H/N-ratio; the full removal of hydrogen lead finally to VN as a byproduct. Thermolysis lead to shrinkage with consolidation, the morphology is thereby preserved up to the decomposition temperature.

Thermolysis of K-Co(III)-NH_x showed nitrogen gas evolution with reduction of the cobalt, leading

finally to elemental cobalt in practical in practical pure form. The strong evolution of gas during thermolysis supports a formation of metallic foam with a self-coherent body having pores in the (sub-)micrometer range.

The application is not limited to systems with alkali metals. In principle a co-precipitation of two or more metal amides under suitable reaction conditions can be obtained without alkali metal presence in the product.

By using the corresponding transition metal precursors and unique synthetic strategy two new compounds were obtained and characterized: $\mathbf{K}_2\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_4 \cdot 5\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ (*C2/c* (No. 15); $a = 35.188(8)$, $b = 6.7525(15)$, $c = 16.309(4)$, $\beta = 112.523(5)$) and $\mathbf{K}_5\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_4\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_5 \cdot 7\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ (*P-1* (Nr. 2); $a = 10.7372(15)$, $b = 12.9926(19)$, $c = 13.914(2)$, $\alpha = 97.550(3)$, $\beta = 91.047(3)$, $\gamma = 103.092(3)$).

The second part of the thesis is dedicated to the synthesis of new ternary carbides based on flux-systems, especially carbido-aluminides in the system **Y-Al-C**. Four new compounds were obtained and characterised by the reinvestigation of this (technologically interesting) phase system: $\mathbf{Y}_2\mathbf{Al}_2\mathbf{C}_3$ (*R-3m* (No. 166); $a = 3.5106(2)$, $c = 27.086(3)$, $\gamma = 120$), $\mathbf{Y}_3\mathbf{AlC}_3$ (*Pmma* (No. 51); $a = 7.0256(11)$, $b = 3.5647(6)$, $c = 9.9585(16)$), \mathbf{YAIC} (*Cmcm* (No. 63); $a = 3.4063(19)$, $b = 11.374(6)$, $c = 5.037(3)$) und $\mathbf{Y}_5\mathbf{Al}_3\mathbf{C}_4$ (*P4/mbm* (No. 127); $a = 10.8439(16)$, $c = 3.5236(7)$). All four compounds represent new types of structures.

The product formation is strongly dependent of the applied flux, which manifested itself in occurrence of different phases with otherwise comparable conditions. No significant incorporation or impurities caused by the flux components was observed in the carbido-aluminide phases. The characterized compounds show interesting combinations of the chemical bonding. The analysis of YAIC with the electron localization function revealed a multi-center multi-electron bond.

Abkürzung	Vollständige Bezeichnung
Acac	Acetylacetonat
AD	Aussendurchmesser
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
CTV	Edukte-Transportbehälter
DN	Durchmessernorm
DOS	Zustandsdichte (Density of states)
ED	Elektronendichte
E_F	Fermi-Niveau
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
FE	Formeleinheit
KF	Kleinflansch
K_L	Löslichkeitsprodukt
IAEA	fl. Ammoniak-Experimentalapparatur
$p(\text{NH}_3)$	Ammoniakgleichgewichtsdruck
RT	Raumtemperatur
$T(x)$	Temperatur des Materials/Objektes x
TB-LMTO-ASA	Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital Atomic-Sphere Approximation
T_{Krit}	Kritische Temperatur
WS	Wandstärke
ω_E	Erwarteter Massenanteil
ω_M	Gemessener Massenanteil

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Synthesewege zu Nitriden.....	1
1.1.1	Die direkte Reaktion mit elementarem Stickstoff.....	1
1.1.2	Nitridierung unter Verwendung von Ammoniak	2
1.1.3	Aktivierter Stickstoff.....	2
1.1.4	Nitridbildung aus Metallverbindung und Ammoniak.....	2
1.1.5	Zersetzung von Metallamiden und –imiden	3
1.2	Synthesewege zu Carbiden	5
1.2.1	Die direkte Reaktion mit Kohlenstoff.....	5
1.2.2	Molekulare Kohlenstoffquellen.....	6
1.2.3	Zersetzung metallorganischer Verbindungen	6
1.2.4	CVD-Verfahren	6
1.3	Versuchsaufbauten	6
2	Entwicklung und Bau IAEA – Flüssiges-Ammoniak-Experimentalapparatur	11
2.1	Anforderungen	11
2.1.1	Entwicklung des Syntheschemas	11
2.1.2	Eigenschaften und Handhabung von flüssigem Ammoniak.....	15
2.2	Entwicklung und Konstruktion	15
2.2.1	Separate Reaktionsräume	16
2.2.2	Ausschluss von Luft und Wasser	17
2.2.3	Reinigung, Lagerung und Entsorgung von gasförmigen und flüssigem Ammoniak.....	17
2.3	Technische Problemstellungen und Lösungen.....	19
2.3.1	Glasflansch – Wellschlauch	24
2.3.2	Rotulex-Hemisphärenkupplung	25
2.3.3	Reaktorflansch.....	25
2.3.4	Glasventilspindel	25
2.3.5	Kunststoff-Flanschklammern	27
2.3.6	Kühlung, Vakuum und Sicherheitseinrichtung.....	27
2.4	Zusammenfassung und mögliche Weiterführung und -entwicklung.....	28
2.5	Ausblick	32
3	Darstellung von Vorläufern und Vorversuche.....	34
3.1	Darstellung von Vorläufern	34
3.1.1	Aluminiumiodid – Al_3 & Hexaamminaluminiumiodid – $\text{Al}_3(\text{NH}_3)_6$	34
3.1.2	Hexaammincobalt(III)-nitrat – $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6(\text{NO})_3$	36
3.1.3	Kalium-oxothiocyanatovanadat(IV)-Komplexe – $\text{K}_2[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{NCS})_4](\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ & $\text{K}_5[(\text{VO})_2(\text{NCS})_9](\cdot 7\text{H}_2\text{O})$	37
3.1.4	Diamminzink(II)-thiocyanat – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2$	73
3.2	Vorversuche	75
3.2.1	Acetylacetonate – Eisen(III)-acetylacetonat – $\text{Fe}(\text{Acac})_3$	75
4	Reaktionen in der IAEA.....	77
4.1	Aufstellung der Reaktionen.....	77
4.1.1	In-situ Darstellung von Kaliumamid – KNH_2	78
4.1.2	In-situ Darstellung von Kalium-tetraamidoaluminat – $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$	79
4.2	Experimente	89

4.2.1	Kalium-amidonitridocobalt(III).....	89
4.2.2	Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V).....	101
4.3	Zusammenfassung.....	145
4.3.1	Kalium-amidonitridocobalt(III).....	145
4.3.2	Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V).....	146
4.4	Ausblick	146
5	Carbido-Aluminide.....	149
5.1	Ternäre Aluminium-Carbide und Flux-Synthese	149
5.2	Experimentelles.....	150
5.2.1	$Y_2Al_2C_3$	150
5.2.2	Y_3AlC_3	168
5.2.3	YAlC	178
5.2.4	$Y_5Al_3C_4$	188
5.3	Ergebnisse	194
5.4	Ausblick	195
6	Zusammenfassung und Ausblick	196
6.1	Zusammenfassung.....	196
6.1.1	Darstellung von Nitrid(oxid)en über Amid/Imid-Intermediate ausgeführt als Sol-Gel-Prozess.....	196
6.1.2	Carbido-Aluminide	196
6.2	Ausblick	197
6.2.1	Darstellung von Nitrid(oxid)en über Amid/Imid-Intermediate ausgeführt als Sol-Gel-Prozess.....	197
6.2.2	Carbido-Aluminide	197
7	Methodisches	198
7.1	Destillation Ausgangsmetalle	198
7.2	Synthese in Ampullentechnik.....	198
7.3	Thermolyse der Nitride und Oxidnitride	199
7.4	Diffraktometrie.....	200
7.4.1	Pulverdiffraktometrie.....	200
7.4.2	Einkristalldiffraktometrie	200
7.5	Elektronenmikroskopie	201
7.6	Elementanalytik.....	201
7.7	Thermoanalyse	208
7.8	IR-Spektroskopie	209
7.9	Magnetometrie	211
7.10	Photoelektronenspektroskopie.....	211
7.11	Elektrochemie	212
7.12	ESR-Spektroskopie.....	212
7.13	Elektrische Leitfähigkeit	212
7.14	Theoretische Untersuchungsmethoden	213
8	Anhang	214
8.1	Aluminiumiodid – $AlI_3 \cdot 6NH_3$	214
8.2	Acetylacetonate – Eisen(III)-acetylacetonat – $Fe(Acac)_3$	214
8.3	Charakterisation KANCO	215
8.4	Charakterisation KVART	216

8.5	Allgemeines Material	217
9	Literatur	223

1 Einleitung

1.1 Synthesewege zu Nitriden

Die verschiedenen, nachgängig noch ausgeführten und diskutierten Synthesewege zur Darstellung von Nitriden sind teilweise bereits zum Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben worden. Ihre Anzahl ist leicht überschaubar und erst in neuere Zeit sind Varianten resp. Erweiterungen entdeckt bzw. entwickelt worden.

Da es sich um eine ausserordentlich umfangreiche Verbindungsklasse handelt, können die einzelnen Methoden jeweils nur die Darstellung für gewisse Nitride, manchmal sogar nur sehr eingeschränkt liefern. Nebst den nachfolgend erläuterten Synthesewegen finden sich für einzelne Nitridverbindungen noch spezialisierte Verfahren zu deren Darstellung. Es sei daher an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen.

1.1.1 Die direkte Reaktion mit elementarem Stickstoff

Eine Reihe von Elementen bildet direkt mit elementarem Stickstoff Nitride – bei i.d.R. recht hohen Synthesetemperatur. Voraussetzung hierfür ist eine hohe Bildungsenthalpie, da das Nitrid einerseits direkt in thermodynamische Konkurrenz mit Distickstoff tritt. Andererseits ist die Kinetik dieser Reaktionen, sowohl für die Bildung, als auch den Zerfall, typischerweise ausserordentlich langsam, da es sich hinsichtlich N_2 um einen Sechs-Elektronenprozess handelt, dessen mechanistische Komplexität sehr genau für die Ammoniaksynthese Schritt für Schritt aufgeklärt wurde [1]. Die kinetische Hemmung des Zerfalls erlaubt denn auch die Bildung von metastabilen Nitriden über spezifische Synthesemethoden (siehe 1.1.2, 1.1.5).

Die Bildung von Nitriden mit Elementen, welche einer direkten Reaktion mit Distickstoff nicht zugänglich sind, kann oft in Gegenwart von Lithium oder Erdalkalimetallen unter Bildung von ternären Nitriden erzielt werden [2, 3].

Einen Spezialfall für technische Anwendungen stellt die Darstellung von Nitriden aus Metalloxid in Gegenwart von Kohlenstoff dar. Der Kohlenstoff wirkt dabei als Reduktionsmittel. Bei Metalloxiden hoher Stabilität ist die Gesamtreaktion thermodynamisch nicht begünstigt und muss, wie etwa bei der Herstellung von AlN (1), durch Energiezufuhr von aussen in Gang gebracht werden [4].



Neuer Untersuchungen zeigen, dass sich diese Reaktion auch in gewissem Umfang zur Darstellung von Nitriden in nanoskopischer Form eignet, da die Nitridierung unter teilweisem Erhalt der ursprünglichen Morphologie ausgeführt werden kann [5, 6]. Als Reduktions- und Nitridierungsreagenz werden organische Verbindungen mit hohen Stickstoffgehalten verwendet (Harnstoff, Cyanamid u.a.). Dadurch entfällt die thermische Aktivierung des Stickstoffs und die Synthese kann bei relativ tiefer Temperaturen ausgeführt werden. Über die Wahl der organischen Verbindung und ihr Verhältnis zum eingesetzten Metalloxid kann auch die Bildung des entsprechenden Carbides erzielt werden, was die Überlebensmöglichkeiten wenig stabiler bzw. metastabiler Phasen deutlich erhöht. Die Produkte sind kristallin und weisen teilweise deutliche Oxidmengen auf. Als Metalle kommen hierbei nur solche in Frage, welche thermodynamisch sehr stabile Nitride und Carbide bilden.

1.1.2 Nitridierung unter Verwendung von Ammoniak

Eine Reihe von Nitriden ist im Gleichgewicht mit elementarem Stickstoff bei erhöhter Temperatur nicht beständig, wodurch Ihre Synthese unter solchen Bedingungen nicht gelingt. Dennoch können solche Nitride aus den jeweiligen Elementen im Ammoniakstrom bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Grund dafür ist das Auftreten von nascendierendem Stickstoff als Folge der thermischen Zersetzung des Ammoniaks, welcher direkt mit dem eingesetzten Edukt reagiert. Der Gehalt an aktiver Stickstoffspezies in der Arbeits-Atmosphäre ist u.a. eine Funktion der Fließgeschwindigkeit des Ammoniaks, des Umsetzungsgrades des Eduktes und der Reaktionsgeschwindigkeit zum Nitrid. Beispiele sind die Nitride Zn_3N_2 , GaN und Ge_3N_4 welche über diesen Weg aus den Elementen dargestellt wurden [7].

1.1.3 Aktivierter Stickstoff

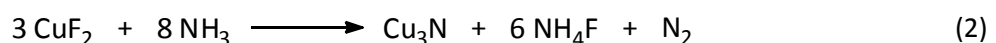
In-situ erzeugter Stickstoff kann bei höheren Temperaturen aus der Zersetzung von Aziden erhalten werden. Der Gehalt an aktiver Stickstoffspezies ist im Vergleich mit der thermischen Zersetzung von Ammoniak bedeutend höher.

Eine interessante Variante stellt die Verwendung von elektrisch aktiviertem Stickstoff dar, welcher auch bei Raumtemperatur und darunter direkt selbst etwa mit den Alkalimetallen unter Nitridbildung reagiert [8].

1.1.4 Nitridbildung aus Metallverbindung und Ammoniak

Die Nitridbildung kann bei Vorlage kompakter Metallkörper aufgrund von Deckschichtbildung durch das entstehende Nitrid vorzeitig zum Erliegen kommen. In diesen Fällen ist die Verwendung von speziellen Edukten unumgänglich. So können die Nitride der Ti-Gruppe und der technisch wichtigen Aktinoide Uran und Plutonium über die Azotierung ihrer Hydride erhalten werden [4].

Die Nitride von etwa Bor, Aluminium, Eisen und Kupfer sind über ihre Halogenide zugänglich. Die Koppelung an die Bildung von Ammoniumhalogenid kann als sehr stabile Komponente zudem die Thermodynamik der Gesamtreaktion zugunsten der Nitridbildung verschieben, wie im Falle der Synthese von Cu_3N (2) [7].

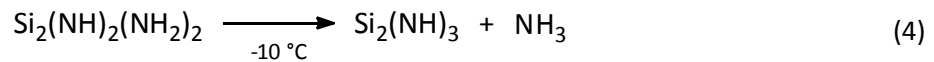
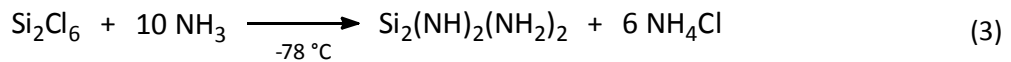


Auch lassen sich sauerstoffhaltige Verbindungen wie Oxidhalogenide und Oxide über diesen Syntheseweg in Nitride überführen [4].

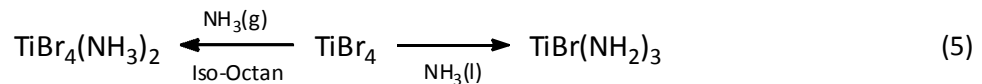
Die teilweise sehr niedrigen Siedepunkte der Halogenide werden in einer zu (2) analogen Weise für die Nitridbildung auf Oberflächen nach CVD-Verfahren herangezogen [4, 9, 10], bei welchem die Komponenten als gasförmiges Reaktionsgemisch unter Nitridbildung auf einem Träger abgeschieden werden.

Die Reaktion einer Verbindung mit Ammoniak zum Nitrid ist von einer sogenannten Ammonolyse begleitet.

Dabei entstehen in Abhängigkeit des Eduktes und der Bedingungen unterschiedliche Amide (3) und Imide (4) [11, 12], welche den als NH_y -Funktion aufgenommenen Ammoniak unter Nitridbildung schliesslich wieder abgeben.



Die Ammonolyse muss dabei nicht über eine Substitution sämtlicher, an das Metall gebundener Liganden stattfinden und kann zumindest teilweise durch die angewandten Bedingungen gelenkt werden (5) [13].



Die Thermolyse liefert im Falle der gemischten Amidhalogenide auch oft die entsprechenden Nitridhalide, welche z.T. auch direkt aus der Gasphase, wie bei $\text{ZrN}_x\text{F}_{4-3x}$ ($0.906 \leq x \leq 0.936$) [14] oder dem festen Halogenid im Beispiel von UNX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [15], bei hohen Temperaturen erhalten werden können.

Die hohen Temperaturen des CVD-Prozesses führen dabei zu einer direkten Bildung des Nitrides ohne echte Möglichkeit für ein Abfangen von Zwischenstufen. Der Übergang vom CVD-Prozess zur Zersetzung von Metallamiden und -imiden (siehe 1.1.5) ist daher fließend und kann als Variation der Prozessführung aufgefasst werden (Abbildung 1, siehe 1.1.5). Die einzelnen Reaktionswege sind Ammonolysen mit oder ohne fassbare Zwischenstufen.

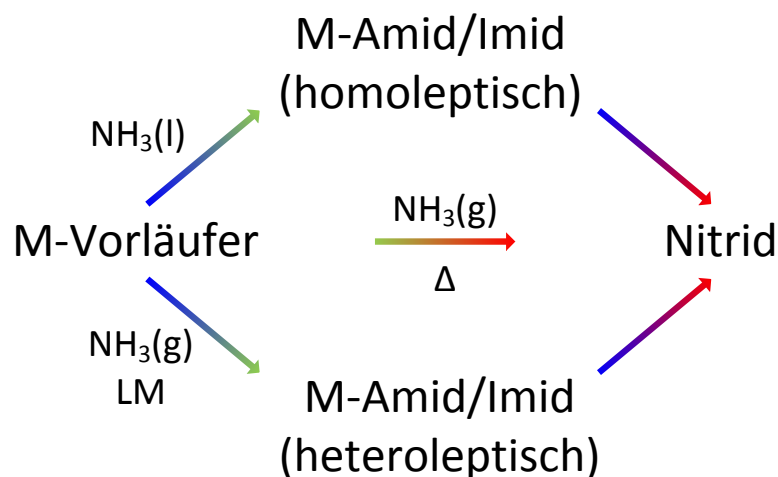


Abbildung 1 Reaktionsschemata Ammonolyse von Metallvorläufern

1.1.5 Zersetzung von Metallamiden und -imiden

Während die direkte Reaktion des Metallvorläufers mit Ammoniak bei erhöhten Temperaturen zum Nitrid hin zumindest dem Anschein nach in einem Schritt durchläuft, sind die Synthesewege bei tiefen Temperaturen durch die Bildung von teilweise isolierbaren Amid- und Imid-Verbindungen gekennzeichnet. Die anschließende Thermolyse liefert in vielen Fällen Nitride oder bei Anwendung organischer Amine auch Carbide.

Über diesen Ansatz konnten die Nitride von Bor [16], Silicium [17, 18], Zinn [19], Germanium [20],

Antimon [21] und einer Reihe von Übergangsmetallen wie Zink und Cadmium [22, 23], Eisen(II) und Cobalt(II) [24] sowie Nickel [25] erzielt werden.

Die Verwendung von Amino-organischen Verbindungen hat aufgrund der Möglichkeit die Darstellung der Nitride und Carbide als Sol-Gel-Prozess in unterschiedlichen Lösungsmitteln auszuführen ein grosses Interesse erlangt. So sind für die frühen Übergangsmetalle einschliesslich der Cr-Gruppe mit Erfolg Verbindungen dieser mit Alkylaminen vom Typ $M^{n+}(N(R_2))_n$ (mit unterschiedlich Substitutionen) synthetisiert worden [26]. Analog kann auch mit Silicium verfahren werden, wobei bei Anwendung komplexerer Präkursoren, welche Silicium nebst einem weiteren Metall beinhalten, keramische Komposite erhalten werden können [27].

Die direkte Reaktion eines Metallvorläufers mit Ammoniak bei hohen Temperaturen, wie in Kapitel 1.1.4 beschriebenen, kann als Variante auch in gelöster Phase mit einem Amid als Reaktanden ausgeführt werden. Als Lösungsmittel für die Metallverbindung kann entweder flüssiges Ammoniak selbst oder ein anderes inertes Lösungsmittel fungieren.

Auf eine Weiterentwicklung dieser Variante richtet sich die Synthesestrategie in der vorliegenden Arbeit (siehe 2.1).

Die Darstellung binärer Nitride über diesen Ansatz ist nur bei metastabilen Phasen und nur in Ermangelung eines einfacheren alternativen Syntheseansatzes sinnvoll, da viele Produkte zur Adsorption und Chemisorption neigen und die erzielbaren Reinheiten dadurch eher schlecht ausfallen nebst Schwierigkeiten der Reproduzierbarkeit (amorphe Amide hoher Oberfläche und variablen Kondensationsgrades). Der Ansatz ist für die Darstellung von ternären Amid- und Imid-Verbindungen von Bedeutung, deren Nitride sich aus thermodynamischen oder kinetischen Gründen nicht bei hohen Temperaturen darstellen lassen. Beispiele hierfür sind die Nitride $K_3Th_3N_5$ [28], Li_3InN_2 [29], $K_9Ge_{12}N_{19}$ [30] und $K_3Co_2N_3$ [31, 32]. Es konnten auch Imidonitride, etwa $K_{10}Si_{15}(NH)_{14}N_{14}$ [33] und $X_2MoN_3H_2$ ($X = Na, K$) (vermutlich ein Imidnitrid) [34] sowie das Oxidnitrid $K_6Ti_3O_3N_4$ [35] erhalten werden. Wenngleich auch viele der untersuchten ternären Amide und Imide der Alkalimetalle keine entsprechenden ternären Nitride bilden, steht dem eine umfangreiche Sammlung bekannter Amid- und Imidverbindungen gegenüber, deren thermochemischen Eigenschaften nicht bekannt sind.

Tensimetrische Studien zeigen die Abspaltung von Ammoniak während der Thermolyse [33, 35, 36]. Parallel dazu kann auch Stickstoff und Wasserstoff abgespalten werden [37-39]. Dem liegen vermutlich mehrere unterschiedliche Reaktionsverläufe zugrunde, je nach dem Verhältnis der entwickelten Gase zueinander. Sie lassen sich aber bei Verbindungen in denen die beiden Gase ausschliesslich als Amid oder Imid gebunden sind vereinfachend in zwei Gruppen einteilen. Bei Verhältnissen mit höherem Stickstoffanteil als in Ammoniak kommt es zu einem Nitridphasenzerfall, bei kleineren Verhältnissen zu Redoxreaktionen unter Oxidation des Kations.

Die Reaktion in flüssigem Ammoniak erfordert für die Darstellung von ternären Metallamiden in Ammoniak unzersetzte lösliche Präkursoren. Typischerweise zeigen Verbindungen mit den Anionen I^- , NO_2^- , NO_3^- , CN^- und SCN^- hohe Löslichkeiten in flüssigem Ammoniak [40], weshalb in dieser Arbeit, wo immer möglich, auf diese zurückgegriffen wurde (siehe 3.1, 4.1.2, 0).

Die hauptsächlichen Probleme mit Präkursoren der genannten Anionen sind die Stabilität und ihre notwendige Wasserfreiheit.

Nebst den typisch anorganischen Anionen sind auch erfolgreich Organometallverbindungen für Ammonolysen in flüssigem Ammoniak herangezogen worden [30, 33, 41-43].

Vermutlich sehr geeignete Präkursoren stellen die Acetylacetonate dar. Es existiert eine ganze Reihe von leicht zugänglichen und wasserfreien (Übergangs-)Metallacetylacetonaten, teilweise in sehr hohen Oxidationsstufen. Interessanterweise finden sich in der Literatur keine Hinweise auf die Verwendung dieses als solvatationsstabiles Anion im Kontext der Darstellung von Metallamiden. Eine mögliche Erklärung wäre die Redox-Unbeständigkeit des Acetylacetonates in Gegenwart eines Übergangsmetalle in stark basischer Umgebung. Bei Anwendbarkeit von Acetylacetonaten würde sich eine ganze Reihe von teilweise komplexen Problemen bei der Präparation von Vorläufern erübrigen.

Die Ausführung der Nitridbildung in flüssigem Ammoniak über den Weg des Amides und Imides kann als Kondensationsmechanismus verstanden werden und eignet sich damit grundsätzlich auch als Sol-Gel-Prozess. Die bei tiefen Temperaturen amorph ausfallenden Amide besitzen hohe Anteile an koordiniertem Ammoniak, welcher bei erhöhten Temperaturen abgespalten wird. Daneben gibt es Amid- und Imidfunktionen, welche bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von Ammoniak Nitrid zerfallen. Das Produkt wird dabei zunehmend vernetzt.

Solche Phänomene, die bereits bei Amiden beobachtet worden sind [24, 44], wie auch die Bildung von Kolloiden [25, 45] können als Hinweise auf einen Sol-Gel-artigen Prozess interpretiert werden, der unter Anwesenheit des ursprünglichen Lösungsmittels stattfindet.

1.2 Synthesewege zu Carbiden

Das in Kapitel 1.1 gesagte gilt grundsätzlich auch für die Verbindungsklasse der Carbide. Die technische Bedeutung der Carbide ist zumindest in Hinsicht auf seine Funktion als Legierungsbestandteil wesentlich grösser als bei den Nitriden. Eine besondere Entwicklung in diesem Zusammenhang haben die metallischen Carbide und Mischcarbide von Wolfram, Titan, Molybdän u.a. in Kombination mit typischerweise Cobalt als sogenannte Hartmetalle erfahren. Auch hier sei auf die weiterverführende Literatur verwiesen.

1.2.1 Die direkte Reaktion mit Kohlenstoff

Die direkte Reaktion ist von zentraler Bedeutung für die Darstellung der mit Kohlenstoff reduzierten (Übergangs-)Metalle und der technischen Carbide. Die Übergangsmetalle lösen bis auf wenige Ausnahmen Kohlenstoff als Funktion der Temperatur auf, z.T. unter Carbidbildung. Die Tendenz zur Kohlenstoffaufnahme hängt vom Übergangsmetall resp. seiner Valenzschale ab [46] und kann durch Legierung mit anderen Metallen beeinflusst werden. Die Mechanismen des Lösungsvorganges und die Kohlenstoffspezies in Lösung sind dabei grossteils ungeklärt.

Die Verwendung von Fluxen, insbesondere Metallschmelzen kann dabei zu präparativen Zwecken herangezogen werden. Voraussetzung ist die Trennmöglichkeit des Carbides von dem erstarrten Metall nach beendeter Reaktion. Die Herangehensweise wurde etwa für die Gewinnung von Fe_3C aus Stählen angewandt [4]; durch Auflösung des unreaktierten Metalls mit wässriger Säure oder durch elektrolytische Isolierung.

Grundsätzlich ist die Verwendung eines weiteren Metalls als „Vermittler“ zwischen Kohlenstoff und dem zu umsetzenden Metall (oder seiner Verbindungen) möglich. Als Beispiel hierfür ist Calcium bzw. sein Carbide CaC_2 zu nennen [47, 48].

Ebenfalls grosse Bedeutung haben SiC , welches aus SiO_2 mit Graphit nach dem Acheson-Verfahren gewonnen wird [49] sowie B_4C und B_6C , dargestellt in einem analogen Verfahren aus B_2O_3 und Kohlenstoff [50].

1.2.2 Molekulare Kohlenstoffquellen

Als molekulare Kohlenstoffquellen kommen Gase wie CH_4 , C_2H_2 , CO oder sonstige Kohlenwasserstoffe in Frage [4]. CO kommt dabei eine Sonderstellung gegenüber den Kohlenwasserstoffen zu, da sein Kohlenstoffdampfdruck mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der Einsatz von CO ist jedoch immer von der Möglichkeit einer Oxidbildung begleitet. C_2H_2 kann neben seiner Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung oberhalb $450\text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der hohen Reaktivität seiner C-H-Bindung auch direkt mit den geschmolzenen Alkalimetallen reagieren [51] oder aus Lösungen die Acetylide der Elemente der Kupfer-Gruppe sowie Quecksilber fällen [52]. Acetylide der Schwermetalle sind generell über die Reaktion einer Verbindung des Schwermetalls mit Alkalimetallacetylid oder Dibromdimagnesiumacetylid in einem das Acetylid nicht protonierenden Lösungsmittel zugänglich [53-55]. Dabei kann sowohl das mono- als auch di-substituierte Ethinid (Letzteres als das im strengeren Sinne echte Carbide mit ausschliesslichen Metall-Kohlenstoffbindungen) erhalten werden.

1.2.3 Zersetzung metallorganischer Verbindungen

Über die thermische Zersetzung einer Vielzahl von kohlenstoffhaltigen Metallverbindungen kann das entsprechende Metallcarbide erhalten werden (siehe 1.1.1). Dabei muss in Betracht gezogen werden, dass sämtliche in dem organischen Molekülteil auftretenden Elemente mit der Carbidebildung in Konkurrenzreaktion treten können. Dies sind in erster Linie Sauerstoff und Stickstoff, wobei die Bildung von Oxiden und Nitriden als zweite Produktphase oder gemischten Carbide-nitriden teilweise gewünscht ist.

Die Anwesenheit von Schwefel führt dabei bei Eisen, Nickel und Zink zu deren Sulfiden [56]. Die komplexen Thiocyanate von Chrom, Cobalt und Nickel ergeben auch unter reduzierenden Bedingungen, bei welchen Carbide und Nitride unter Abgabe von CH_4 und NH_3 abgebaut werden, die Sulfide [57].

1.2.4 CVD-Verfahren

Die Abscheidung aus der Gasphase lässt sich ebenso wie bei den Nitriden ausgehend von Metallhalogeniden in Gegenwart eines Kohlenwasserstoff-Wasserstoffgemisches erzielen [4]. Die Anwendung beschränkt sich dabei nicht nur auf die Halogenide und ist u.a. aufgrund der Weiterentwicklung von SiC für elektronische Anwendungen Teil intensiver Forschung [58-60].

1.3 Versuchsaufbauten

Für die Darstellung von Amidinen und deren Folgeprodukten wurde von den jeweiligen Autoren eine Reihe von teilweise sehr komplexen Versuchsaufbauten entwickelt. Nebst Aufbauten zur reinen Synthese sind weiter eine Vielzahl an experimentellen Einrichtungen für physikochemische Untersuchungen in flüssigem Ammoniak, beispielsweise für polarographische und spektroskopische Messungen, entwickelt worden.

Die nachfolgend vorgestellten Experimentalaufbauten ermöglichen die Reaktion unter Vorlage von räumlich getrennten Eduktlösungen in flüssigem Ammoniak unter Inertbedingungen. Die Edukte werden parallel in die einzelnen Reaktionsräumen eingebracht, mittels Aufkondensieren von Ammoniak gelöst und durch Transfer der Lösungen von einem Gefäss zum Nächsten zur Reaktion gebracht. Auch können bei einigen Aufbauten Feststoffe unter Inertbedingungen in die Lösungen eingeworfen werden.

Die Aufbauten lassen sich prinzipiell in drei Gruppen unterteilen, welche sich in der Ammoniaktemperatur und damit im Systemdruck unterscheiden:

- a) $T(\text{NH}_3) \leq -33.4 \text{ °C}$ (Siedepunkt NH_3 unter Normaldruck): Druckfreie Aufbauten mit aktiver Kühlung, u.U. schwacher durch Inertgas gegebener Überdruck für Manipulationen der Flüssigkeitsvolumina in den Apparaturen und Minimierung des Eindiffundierens von Luftbestandteilen.
- b) $T(\text{NH}_3) \leq 25 \text{ °C}$ ($p(\text{NH}_3) \leq 1003 \text{ kPa}$): Aufbauten bereits mit deutlichem Überdruck, Handhabung bei Raumtemperatur und leicht darüber.
- c) $T(\text{NH}_3) \geq 25 \text{ °C}$ ($T_{\text{Krit}}(\text{NH}_3) 132.3 \text{ °C}$, 11.300 Mpa): Synthesen im Autoklaven, teilweise bis zu 450 °C und mehreren hundert MPa [61-65].

Diese Einteilung ergibt sich aufgrund praktischer Anforderungen und kann daher bei geeigneter Wahl von Konstruktion und Material zusammengeführt werden. Versuchsaufbauten aus Glas sind hierbei meist bis knapp über Raumtemperatur verwandt worden. Für Temperaturen über dem kritischen Punkt kommen typischerweise nur noch spezielle Edelstähle resp. Kombinationen dieser mit Kunststoffen in Frage, da Korrosion sowohl am Glas wie auch den meisten Metallen stattfindet [66]. Zum Verständnis und zum Vergleich mit dem in dieser Arbeit entwickelten Versuchsaufbaus sei nachfolgend eine Übersicht über die Versuchsanordnungen in der Literatur, welche bei Temperaturen um und/oder unterhalb Raumtemperatur arbeiten, gegeben. Auf Abhandlungen über Synthesen im Autoklaven sei hier auch aufgrund des grossen Umfanges nur verwiesen (siehe weiter oben unter der Unterteilung der Aufbauten), sowie in Ergänzung auf die Hochdrucktechnik zur Darstellung synthetischen Ammoniaks [4], von welcher sich entsprechend angepasste Autoklaven ableiten lassen.

Alle Aufbauten, speziell diejenigen zu Beginn des 20. Jahrhunderts, besitzen umfangreiche Einrichtungen zur Reinigung des Ammoniaks wie auch des Inertgases, wenn eines verwendet wurde [20, 32]. Dabei wurden Sauerstoff, Wasser und mechanische Verunreinigungen physikalisch und chemisch in hintereinandergeschalteten Kolonnen zurückgehalten. Notwendig ist dies wegen der teilweise sehr hohen Empfindlichkeit von Amiden gegenüber Sauerstoff und Wasser. Die Reinigung des Ammoniaks bis in den ppm-Bereich kann aber auch über die Destillation seiner Elektridlösung durch einen Partikelfilter zum Rückhalt von aerosol-artigen Metall- und Hydroxidteilchen geschehen. Die letztere Methode erlaubt die Entfernung der dem technischen Ammoniak anhaftenden, störenden Verunreinigungen (H_2O , O_2 , CO_x , H_2S) in einem einzigen Schritt.

Die einfachsten Versuchsgefässe sind Zwei- manchmal auch Dreischenkelglasgefässe (Abbildung 2) [65, 67-69]. Sie bestehen aus einem abgewinkelten, starkwandigen Glasrohr mit an der Knickstelle angesetzten Gaszufuhrstutzen, welche auch mit einem Ventil ausgeführt sein können. Nahe des Knicks kann eine Glasfilterplatte eingeschmolzen werden. Die Rohrenden sind vor Befüllung offen. Die Reaktanden werden unter Ammoniak- oder Stickstoffstrom in das jeweilige Rohrende eingefüllt und dieses danach zugeschmolzen. Im Anschluss kann direkt mit der Kondensation des flüssigen Ammoniaks begonnen werden. Falls der Gaszufuhrstutzen kein Ventil beinhaltet, wird dieser nach Befüllung ebenfalls zugeschmolzen.

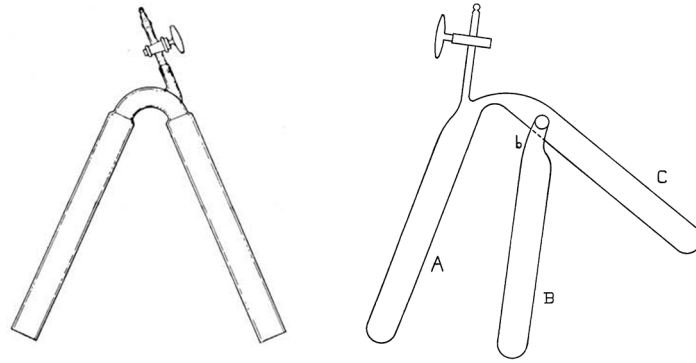


Abbildung 2 Zwei- und Dreischenkelglasgefäße zur Ausführung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Komplexere Varianten dieses Aufbaus (mit einer genauen Beschreibung des Vorgehens) finden sich etwa in [32, 70]. Die dort beschriebenen, voneinander unterschiedlichen Ausführungen der Glasapparaturen sind auf Variationen der darin auszuführenden Reaktionen ausgelegt. Die grösste Herausforderung für den Operator besteht in der notwendigen Geschicklichkeit, die Glasapparatur selbst zu fertigen bzw. zumindest zu zuschmelzen. Die grösste damit einhergehende Gefahr besteht durch den Betriebsdruck, wobei bei ungleichmässig geformten Enden ein Bersten des Gefässes stattfinden kann. Weiter muss auch für jedes Experiment ein neues Zwei- oder Dreischenkelgefäss hergestellt werden.

Demgegenüber finden sich bei den Tieftemperaturaufbauten substanziell komplexere Reaktionsaufstellungen (Abbildung 3 und Abbildung 4) [71-75], da der niedrige Betriebsdruck filigranere und variabelere Glaskomponenten erlaubt. Die dargestellten Aufbauten sind jeweils ohne die zugehörige Gasreinigung für Inertgas sowie Abgasaufnahme dargestellt. Bei den Tieftemperaturaufbauten werden jeweils die einzelnen Gefässe resp. Reaktoren (es wird hier zwischen Gefäss zur reinen Aufnahme, Lagerung, etc. von Ammoniak und Lösungen in Ammoniak von Reaktoren, in welchen eine Reaktion stattfindet, unterschieden) aktiv, mittels Kühlbädern auf Basis von Trockeneis / Lösungsmittel oder flüssigem Ammoniak, gekühlt. Komponenten wie Ventile und Leitungen für flüssigen Ammoniak sowie u. U. auch Fritten und Büretten werden nicht gekühlt (die einzige in der Literatur beschriebene Ausnahme ist die in Abbildung 4, rechter Aufbau, gegebene).

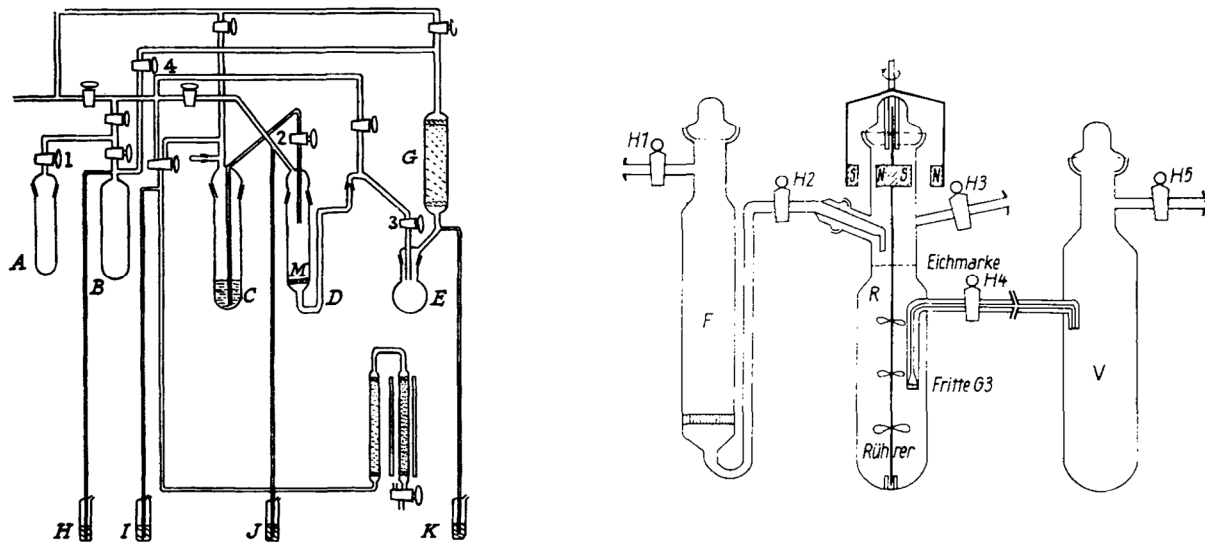


Abbildung 3 Tieftemperaturaufbauten für Arbeiten unter Normaldruck

Die Tieftemperaturaufbauten in Abbildung 3 (rechter Aufbau) und Abbildung 4 (linker und rechter Aufbau) besitzen jeweils bis zu drei Gefässe, die miteinander über eine Leitung für flüssigen Ammoniak verbunden sind. Ausser bei Abbildung 4 (rechter Aufbau) verlaufen die Verbindungsleitungen, wie oben bereits angegeben, nicht durch die Kühlbäder und befinden sich daher auf Raumtemperatur. Als Konsequenz kühlt der Ammoniak beim Transfer die Leitung zu Beginn und siedet dabei teilweise stark. Trotz Isolation und hoher Wärmekapazität des Ammoniaks können bei geringen Rohrquerschnitten und hohen Konzentrationen an gelösten Materialien diese ausfallen und Leitungen oder Fritten verstopfen, was nicht selten ein Ende des Experiments bedeutet. Weiter kommt es zu Verdampfungsverlusten, wodurch exakte Volumenangaben nicht möglich sind.

Aufgrund dieser Probleme wurde versucht den gesamten Pfad des flüssigen Ammoniaks zu kühlen bzw. die ganze Apparatur in ein Kühlbad einzubringen (Abbildung 4, rechter Aufbau; einschliesslich des Ventils s_1 in der Mitte des Dewars!). Bei grösseren Apparaturen mit mehreren Gefässen und/oder Reaktoren wird das Kühlbad dann schnell zum limitierenden Parameter.

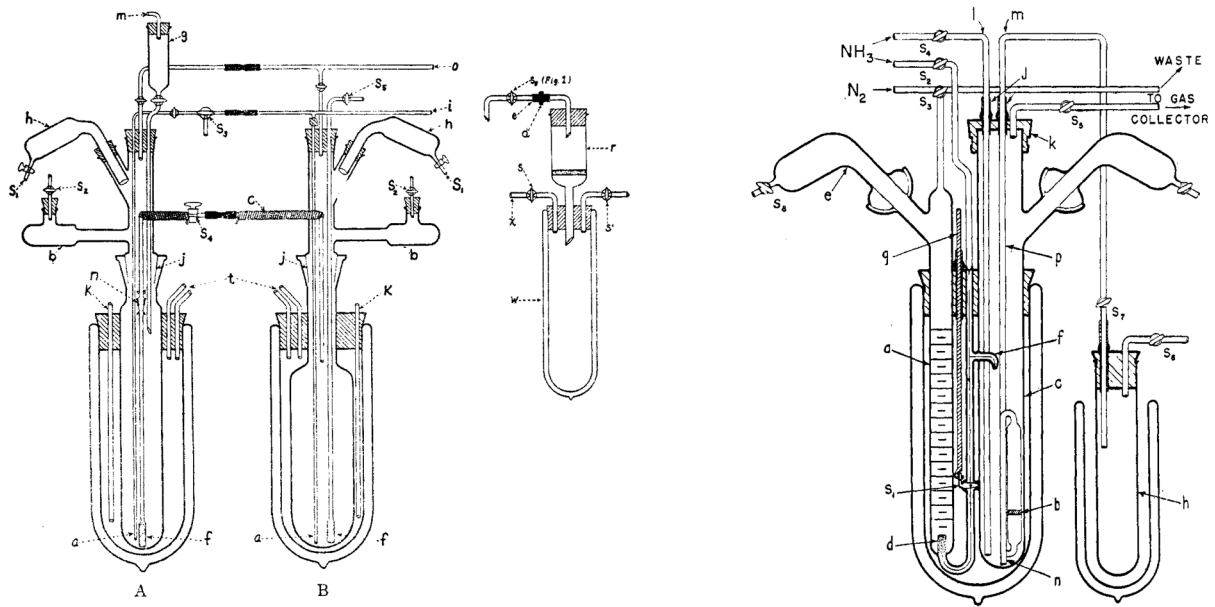


Abbildung 4 Tieftemperaturaufbauten mit In Reihe-geschalteten Reaktoren

Weiter müssen bewegliche und dennoch dichtende Komponenten bei den Temperaturen und der Aggressivität von flüssigem Ammoniak und seinen Lösungen von den Materialien her gut gewählt und aufeinander abgestimmt sein (siehe 2.3).

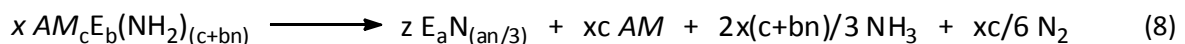
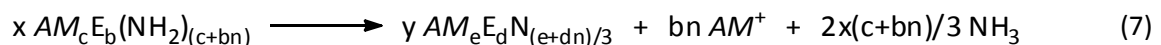
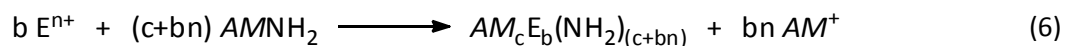
2 Entwicklung und Bau IAEA – Flüssiges-Ammoniak-Experimentalapparatur

2.1 Anforderungen

2.1.1 Entwicklung des Syntheschemas

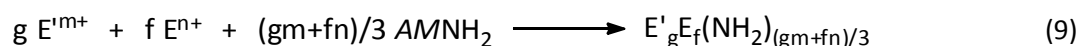
Wie bereits im Abschnitt 1.1.5 angeführt, können eine Vielzahl von Metallamiden und –imiden unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechenden Nitride übergehen.

Die Methode der Zersetzung geeigneter Metallamide und –imide erscheint als sehr flexible und umfassende Methode zur Darstellung von Nitriden, wenngleich auch aufgrund der Komplexität des Ansatzes praktisch nur binäre, mit wenigen Ausnahmen ternäre Nitride bisher so dargestellt wurden. Die grösste Einschränkung ist die geringe Löslichkeit der Amide bei tiefen Temperaturen in flüssigem Ammoniak. Von den bekannten Amididen sind praktisch nur die Alkalimetallamide, Li ausgenommen, nennenswert in flüssigem Ammoniak löslich [40, 67]. Die aus diesen entstehenden, ternären Alkalimetallamide (6) ergeben Thermolyseprodukte, welche in den beschriebenen Fällen bis auf einige Ausnahmen [43, 76] nur eine eingeschränkte Stabilität besitzen. Sie zerfallen typischerweise beim Erhitzen vor der vollständigen Abgabe des als Amid/Imid gebundenen Ammoniaks zu ternärem Nitrid (7), Alkalimetall(-amid) und binärem Nitrid (8) [77-79].



Dieser Zerfall kann auch fortschreiten und unter Stickstoffverlust zu Nitriden mit hohem Metallgehalt führen [80]. Im Grenzfall zerfällt das ursprüngliche Nitrid vollständig in die Elemente [81]. Bisher ist nur ein Bruchteil von den vielen möglichen ternären Metall-Amid-Systemen der Thermolyse unterworfen worden und es ist anzunehmen, dass sich noch viele weitere ternäre Alkalimetallamide über diesen Weg darstellen lassen.

Zwei weitere Wege sind für die Synthese ternärer Nitride denkbar: Zum einen die parallele Fällung von zwei oder mehr Elektrophilen aus Ammoniaklösung mit Amid entsprechend (9), zum anderen die Fällung des Elektrophils mittels anionischem Amidkomplexes (10).



Die beiden Varianten sind scheinbar nur unterschiedliche Reaktionsausführungen, jedoch sind die Syntheseabläufe verschieden: Die parallele Fällung benötigt von jedem zu fällendem Elektrophil einen in Ammoniak unzersetzt löslichen Vorläufer, wobei diese Verbindungen nicht miteinander reagieren dürfen. Zusätzlich müssen die Elektrophile komplett aus diesen Verbindungen ohne Ko-Fällung von Nebenprodukten über die Metathese fällbar sein. Falls diese Voraussetzung nicht erfüllt

ist, kann bei Vorhandensein des Elektrophils in Form eines löslichen anionischen Komplexes zuerst der Ligandenaustausch gegen Amid in einer separaten Reaktion stattfinden (6) und dann die Fällung der Produktphase mit diesem Amidanalogon ausgeführt werden (10). Letzterer Ansatz scheint besonders sinnvoll bei als Amidkomplexen in Ammoniak löslichen Elektrophilen, die starke Kationensäuren sind. Diese treten häufig als partielle, oft mehrstufige Ammonium-Amidokomplexe in Lösung auf und puffern bei Basenzugabe, wodurch eine Fällung verzögert eintritt. Bei mehreren zu fällenden Komponenten kann es daher, zumindest zu Beginn, zu einer unerwünschten fraktionierten Fällung und damit einem Produktgemenge kommen. Tabelle 1 gibt eine Reihe bekannter, in flüssigem Ammoniak gut löslicher Verbindungen von unterschiedlichen komplexierten Kationen wieder.

Tabelle 1 Bekannte Amido/Imido-Anionenkomplexe

Die Zahlenwerte in Spalte Stöchiometrie entsprechen den Mengenverhältnissen der von links nach rechts auftretenden Spezies in den ersten drei Spalten

Kation	Komplexiertes Element	Stickstoffspezies	Stöchiometrie	Löslichkeit ¹⁾	Temperatur [°C] ²⁾	Artikel
K	Be	NH ₂	1:1:3	s.g.	-	[82]
Na	Al	NH ₂	1:1:4	g.; w.	20; -40	[83]
K				s.g.; w.	20; -40	[37]
K	Co(III)	NH; NH ₂	3:2:3:3	g.	0	[31]
K	Cu(I)	NH ₂ ; NH ₃	2:1:3:1	s.g.	-40	[45]
		NH ₂	2:1:3			
		NH; NH ₂	2:1:1:1			
Na	Ga	NH ₂	2:1:5	-	-	[67, 84]
K				s.g.	20	[67]
K	Ag(I)		1:1:2	g.	> -33	[85]
K	In		1:1:4	m.	-	[86]
K	Sn(IV)		2:1:6	g.	[-70, 0]	[87]
K	Ir(III)		3:1:6	-	-	[88, 89]
K	Tl(I)	NH ₂ ; NH ₃	2:1:3:2	g.; m.; w.	> 20; 20; < 20	[90]
			2:1:3			
		NH; NH ₂	2:1:1:1			
K	Pb(II)	NH ₂	1:1:3	s.g.	-	[91]
K	Na		2:1:3	g.	20	[92]
Na	Mg ³⁾		1:1:4	w.; m.; 45 mmol/l	-40; [0-20]; 20	[83, 93]
Rb	Na ⁴⁾		1:1:2	g.	20	[92]

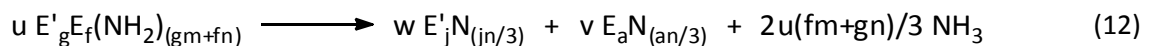
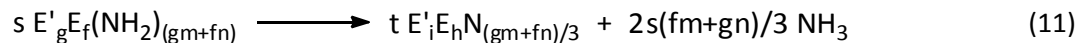
¹⁾ Löslichkeiten meist nur qualitativ angegeben: s.g.: sehr gut, g.: gut, m.: mässig, w.: wenig ²⁾

Temperaturen sind falls in Literatur nicht explizit angegeben aufgrund der üblichen experimentellen Verfahrensweise der jeweiligen Autoren angenommen ³⁾ analoger K-Anionenkomplex ebenfalls bekannt ⁴⁾ Rb₂Na(NH₂)₃ vermutlich ebenfalls existent

Unlösliche Nebenprodukte werden entweder von der Lösung des anionischen Amidkomplexes durch Filtration abgetrennt oder müssen so gewählt werden, dass Sie zusammen mit dem Amidokomplex in Lösung bleiben. Der Amidokomplex selbst wird jedoch bei dieser Versuchsausführung ohne

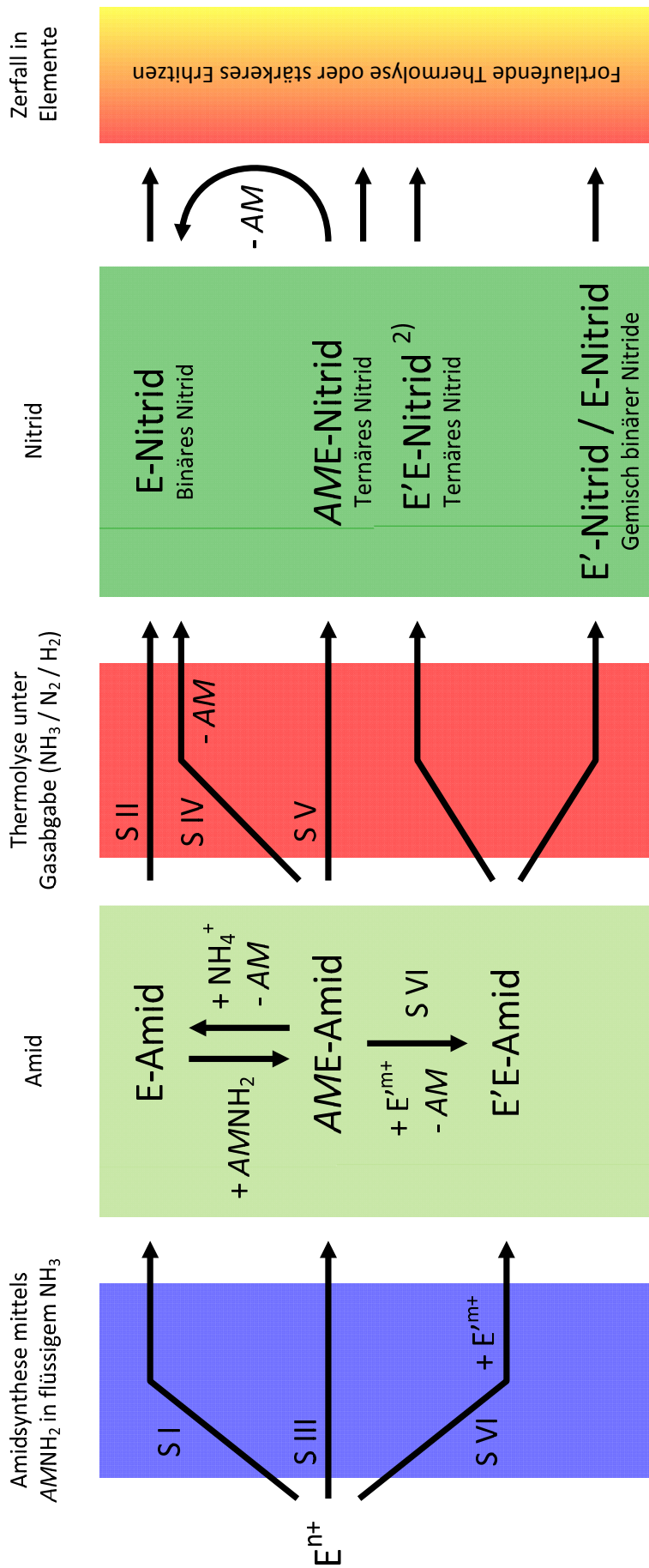
Isolierung direkt weiterverwendet.

Die der Darstellung des Amidokomplexes folgende Fällung des Elektrophils (9)/(10) ist jedoch von komplexer Natur, da einerseits das Verhältnis der zueinander parallel gefällten Elektrophile (denkbar sind auch mehrere verschiedene ganzzahlige Verhältnisse zueinander), andererseits die Stärke der Kationensäure (am Elektrophil koordiniertes Ammoniak, Amphoterie des zu fällenden Kations) und schliesslich die Löslichkeit der deprotonierten Spezies (Zwischenstufe zum vollständig substituierten Amid) typischerweise unbekannt sind. Die Thermolyse des ternären Amides kann in den Grenzfällen entweder ein ternäres Nitrid (11) oder ein Gemisch der entsprechenden binären Nitride (12) bilden. Nebst der Bildung stabiler Phasen können hierbei auch metastabile Phasen auftreten.



Die genannten Reaktionswege sind in Abbildung 5 zusammenfassend aufgeführt. Sie lassen sich unverändert auch zur Darstellung von Oxidnitriden heranziehen, wenn bereits bei den Kationenvorläufern Oxoliganden vorhanden sind [35, 36, 94]. Die im Vergleich zur Stickstofffunktion, die als Amid, Imid oder Nitrid vorliegen kann, stabilere Bindung zum terminalen Sauerstoff macht diesen gegenüber den nukleophilen Reaktionen inert und der Oxidteil kann dann als unreaktiver Teil eines komplexen Kations verstanden werden.

Eine analoge Vorgehensweise mit Hydroxoliganden scheint möglich, jedoch können diese unter gewählten Synthesebedingungen abgespalten werden [95]. Falls es bei der anschliessenden Thermolyse zu einer Reduktion kommt, wirkt in jedem Fall der stickstoffhaltige Ligand als Reduktionsmittel unter Freisetzung von elementarem Stickstoff, wobei im Grenzfall ein Oxid niedrigerer Oxidationsstufe zurückbleibt. Fast alle Oxidnitride können daher generell nicht in den maximalen Oxidationsstufen der Metalle erhalten werden, da die höchsten Oxidationsstufen bereits bei Temperaturen des flüssigen Ammoniaks durch den Stickstoffliganden reduziert werden [96-98]. Grund ist Thermodynamik, die u.d.U. immer eine Oxidation des N-Liganden erzwingt und nur aufgrund kinetischer Hemmung der Oxidation bestehen können. In seltenen Fällen kann es daher auch bei tiefen Oxidationsstufen des Übergangsmetalls zu einer Nitridifikation (Oxidation des Übergangsmetalls durch Ammoniak) kommen [34]. Zunehmende Thermolysetemperaturen verschieben weiter zu tieferen Oxidationsstufen mit geringerem Stickstoffgehalt.



Spezies¹⁾:

AM: Alkalimetallkation

E, E': Verbindung mit partiell positiv geladenem Element resp.

Kation E oder E' (Elektrophil)

¹⁾ Koordiniertes NH_3 sowie Anionen wurden zur Vereinfachung weggelassen

²⁾ Theoretisch ist auch der Zerfall von E'E-Nitrid in binäres Nitrid möglich.

Die einzelnen Nitride stellen Grenzfälle dar, grundsätzlich sind auch

Zwischenstufen in der Thermolyse möglich und z.T. auch beobachtet worden.

Abbildung 5 Generelles Syntheschema

2.1.2 Eigenschaften und Handhabung von flüssigem Ammoniak

Die Anforderungen an den Versuchsaufbau ergeben sich aus den zu Synthesedaten, den zu synthetisierenden Verbindungen und dem gewählten Solvens. Die wesentlichen Eckdaten flüssigen Ammoniaks für den Experimentalaufbau sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2 Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks

Temperatur	-77.74 °C	-33.42 °C	25 °C	132.9 °C ¹⁾	Literatur
ρ Sättigungsdampfdruck [bar]	$6.077 \cdot 10^{-3}$	1	10.03	112.3	[99, 100]
Dichte [g/cm ³]	0.734	0.682	0.603	0.2362	[101, 102]
Viskosität [Pas·10 ⁵]	475.0 ⁴⁾	264.7	134.5	261 ⁵⁾	[103-106]
Verdampfungswärme [kJ/mol]	unbekannt	23.61	19.88	0	[107, 108]
C _p [J/(°K·mol)]	73.40 ²⁾	75.83 ³⁾	80.81	unbekannt	[99, 109]
Explosionsgrenzen [Vol-% in Luft]	15.5 - 28 NH ₃ (Abh. von Raum, Zündquelle und Temperatur)				[4]
Zündtemperatur [°C]	600 - 800 °C				[110]

¹⁾ T_{krit} ²⁾ -75.26 °C ³⁾ -34.77 °C ⁴⁾ -69 °C ⁵⁾ von den Autoren berechnet

Ammoniak wird heutzutage ausschliesslich nach dem Haber-Bosch-Verfahren gewonnen, wodurch selbst bei technischen Qualitäten hohe Reinheiten gewährleistet sind (typ. $\geq 99.5\%$). Die üblichen verfahrensbedingten Verunreinigungen sind nicht kondensierte Gase (H₂, N₂, O₂ und Edelgase), Wasser, Kohlenwasserstoffe, CO_x sowie Katalysatorstaub.

Falls sich die nicht kondensierten Gase störend auswirken, können diese beim Einfrieren des Ammoniaks durch Abpumpen des überstehenden Dampfes, entfernt werden. Die restlichen Verunreinigungen können mittels einmaliger Destillation über Natrium und Filtration des Ammoniakgases entfernt werden, wobei Reinheiten erhalten werden, die geeignet sind für die Messung der Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks [111]. Folglich gestaltet sich eine eventuelle Reinigung des flüssigen Ammoniaks vor seiner Verwendung sehr einfach.

Bei der Handhabung von flüssigen Ammoniak müssen eine Reihe von Gefahren beachtet werden. Ammoniak wirkt aufgrund seiner hohen Wasser- und Lipidlöslichkeit als auch wegen seiner geringen Molekülgrösse auf alle Körperoberflächen direkt und schnell ein. Die Aufnahme findet hauptsächlich über die Atemwege statt, wobei die Schleimhäute Verätzungen erleiden. Dies gilt auch für Augen und offene Wunden.

Konzentrationen über 1.5 g/m³ wirken bereits nach ½ - 1 h tödlich [40]. Bei Übergang grösserer Mengen in den Blutkreislauf, kommt es zu zentralnervösen Symptomen [112]. Kontakt mit flüssigem Ammoniak führt weiterhin durch die tiefe Temperatur und hohe Verdampfungswärme zu Gewebeerfrierungen [4].

Ammoniak ist grundsätzlich brennbar, jedoch ist die Feuergefahr aufgrund der hohen Zündtemperatur gering [110]. Es können sich dennoch explosionsfähige Gemische mit Luft bilden.

2.2 Entwicklung und Konstruktion

Aus den Eigenschaften des Ammoniaks und der gewählten Verbindungsklasse der Amide resp. des gewählten Syntheseweges, folgt eine Reihe von Anforderungen an den Versuchsaufbau. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassend gliedern und werden anschliessend soweit notwendig weiter ausgeführt:

- a) Separate Reaktionsräume
Für die Bereitstellung von Eduktlösungen und Reaktionen dieser in getrennten Volumina
- b) Ausschluss von Luft und Wasser
Inertbedingungen aufgrund der Empfindlichkeit der verwendeten und dargestellten Materialien gegenüber atmosphärischen Gasen
- c) Reinigung, Lagerung und Entsorgung von gasförmigem und flüssigem Ammoniak
Bereitstellung eines möglichst reinen Lösungsmittels für die Synthese

Aus diesen Bedingungen lässt sich ein theoretischer Aufbau ableiten, dessen Übersetzung in ein reales Konstrukt allerdings eine ganze Reihe technischer aber auch chemisch-physikalischer Problemstellungen aufwirft, die separat vorgestellt werden. Die komplette technische Ausführung wird im Kapitel 2.3 präsentiert. Um bei der doch grossen Zahl an einzuhaltenen und zu realisierenden Bedingungen und Komponenten die Komplexität nicht vollständig aus dem Ruder laufen zu lassen, werden soweit wie möglich sinnvolle Vereinfachungen gesucht und eingeführt. In Abbildung 6 ist das aus den nachfolgend diskutierten Überlegungen erhaltene Schema von IAEA dargestellt.

2.2.1 Separate Reaktionsräume

Die projektierten Reaktionen und ihre Kombinationen entsprechen dem Grundtyp einer Metathesereaktion. Der Versuchsaufbau erhält eine minimale Anzahl voneinander getrennter Reaktionsräume nebst einer ebenfalls separaten Filtereinheit. Durch serielle und parallele Verschaltung dieser getrennten Reaktionsräume können sämtliche Kombinationen der Reaktionen realisiert werden. Die Filtereinheit erlaubt das getrennte Auffangen von Fällungsprodukten und Ihrer Mutterlauge, bedingt jedoch die Möglichkeit des Transfers von Lösungen zwischen einzelnen Behältnissen.

Die getrennten Reaktionsräume erlauben die Eintragsreihenfolge und die Geschwindigkeit der Zugabe der einzelnen als Lösung vorliegenden Edukte zu variieren. Bei fehlender Selektivität von Reagenzien untereinander kann dadurch der Reaktionsverlauf gelenkt oder die Bildung bzw. Unterdrückung von Zwischenprodukten forciert werden. Des Weiteren können Effekte wie die Umkapselung von ungelösten Eduktpartikeln durch schwerlösliche Produktniederschläge, die Reaktion im festen Zustand o.ä. gewählt werden. IAEA kann daher grundsätzlich mit nur einem ausgesuchtem Teil der Reaktoren (auch ohne Filter) betrieben werden.

Durch das Lösen der Edukte wird häufig bereits ein signifikanter Betrag der Reaktionswärme aufgenommen bzw. abgeführt (Ausbildung einer mehr oder weniger starken Metall-Stickstoffbindung), die Wahrscheinlichkeit einer übermässigen Erwärmung durch die hohe spezifische Wärmekapazität und Verdampfungswärme des Ammoniaks (Tabelle 2) auf ein Minimum reduziert.

Das gesamte System ist hinsichtlich der Ausführung einer Reaktion als versuchsweise geschlossen und daher unidirektional im Stofffluss gewählt worden, d.h. Ammoniak kann jeweils zwischen zwei Reaktoren nur in einer Richtung fliessen. Nach Inbetriebnahme der Apparatur für ein Experiment kann IAEA nicht mehr ohne Unterbruch des Experiments geöffnet werden, jedoch nur aus praktischen Gründen (siehe 2.3), denn aufgrund der grossen Anzahl an Reaktoren für verschiedene Reaktionen (dem Syntheschema Abbildung 5 folgend) ist dies in der Regel auch nicht notwendig.

Die einzelnen Reaktoren (jeweils mit R1-3 benannt, Abbildung 6) weichen hinsichtlich der Zahl an Anschlüssen und Steigleitungen voneinander ab. Nebst den zugeordneten Leitungsanschlüssen findet sich bei jedem ein Anschluss für einen Materialeinwurf (CTV), um möglichst viele Alternativen bei der

Beschickung der Reaktoren zu behalten. Das CTV kann auch bei eingebautem Reaktor vor Inbetriebnahme des Aufbaus inert angeschlossen werden. Ein weiterer Anschluss ist frei für zusätzliche Optionen, etwa Thermoelemente oder Gaseinführungen. Die Reaktoren können zur Reinigung an den als geflanscht markierten Positionen geöffnet werden.

Das Vernetzungsschema der Reaktoren R1-3 folgt ebenfalls dem generellen Syntheschema. Sie können entweder in Serie (in der Reihenfolge R1-R2-R3) oder parallel (R1-R2 parallel zu R3-R2) geschaltet werden (Abbildung 6). Jede der Steigleitungen beinhaltet einen POR 0-Filter, welcher durch eine Silica-Vlieseinlage ergänzt werden kann, wodurch die Lösungen beim Transfer filtriert werden können. Von R3 geht eine Leitung zum Filter F, welcher die Filtration von festen Niederschlägen oder kristallisiertem Material aus der Mutterlauge aus dem letzten Reaktionsschritt ermöglicht. Die abgetrennten Niederschläge können mit reinem Ammoniak erneut aufgeschwemmt und gewaschen werden.

2.2.2 Ausschluss von Luft und Wasser

Der Ausschluss von atmosphärischen Gasen wird mittels einer Hochvakuum-Schlenklinie erzielt. Alle ammoniakführenden Gefässe sind mittels evakuieren und Schutzgasspülen inertisierbar. Um luftempfindliche Edukte gegen Atmosphäre zu schützen, können die Reaktoren R2/3 in einem Handschuhkasten befüllt, inert transportiert und in IAEA eingebaut werden. R1 lässt sich entweder im Gegenstrom des Inertgases über den zusätzlichen Flansch am Reaktordeckel oder den Materialeinwurf (CTV) inert beschicken. Der Transfer der Lösungen zwischen den Reaktoren wird mittels Inertgasüberdruck gegen Atmosphärendruck gewährleistet. Nach beendetem Experiment wird das Produkt inert entweder im Reaktor R2 oder mittels Filter F in den Handschuhkasten gebracht.

2.2.3 Reinigung, Lagerung und Entsorgung von gasförmigen und flüssigem Ammoniak

Reinigung und Lagerung des Ammoniaks sind miteinander kombiniert (Abbildung 6, Cleaner & Reservoir). Das Ammoniak kondensiert bei Entnahme aus der Bombe im Reiniger über Alkalimetall. Nach beendeter Entnahme wird die eigentliche Destillation in das Vorratsgefäss angehängt. Der nun reine, verflüssigte Ammoniak kann über, für jeden Reaktor sowie den Filter separat geführte, Transferleitungen auf die gewünschten Gefässe verteilt werden. Dadurch entfällt die Notwendigkeit die einzelnen Reaktionsräume mittels Destillation direkt zu befüllen. Die am Ende des Experiments erhaltene Mutterlauge kann entweder direkt am Vakuum eingeengt (falls das gelöste Produkt isoliert erhalten werden soll) oder vom Filter aus direkt in den Reiniger transferiert werden.

Der Aufbau erlaubt im Prinzip die Wiederverwendung des in die Anlage einkondensierten Ammoniaks. Dieser wird nach Abziehen in die Kühlfalle der Schlenklinie in den Reiniger destilliert, wobei sich dann wieder eine Reinigung vor dem nächsten Versuch anschliesst. Alternativ wird der Ammoniak über ein Bypassventil in die Abluftführung abgeblasen.

Alle hermetisch schliessbaren, ammoniakführenden Räume sind mit Sicherheitsventilen zum Ablassen von Überdruck in die Abluftführung ausgestattet. Die Schlenklinie selbst besitzt ebenfalls ein Sicherheitsventil, über welches in der Kühlfalle kondensierter Ammoniak im Falle von übermässigem Druck in die Abluft entweichen kann. Parallel zu diesem ist ein Bypassventil angebracht, mit dessen Hilfe sich kondensiertes Ammoniak aus der Kühlfalle, sich bildende oder überschüssige Gase bei Reaktionen und Inertgas bei abgeschalteter Vakuumpumpe manuell abgelassen werden können (Abbildung 6, Bypassventil).

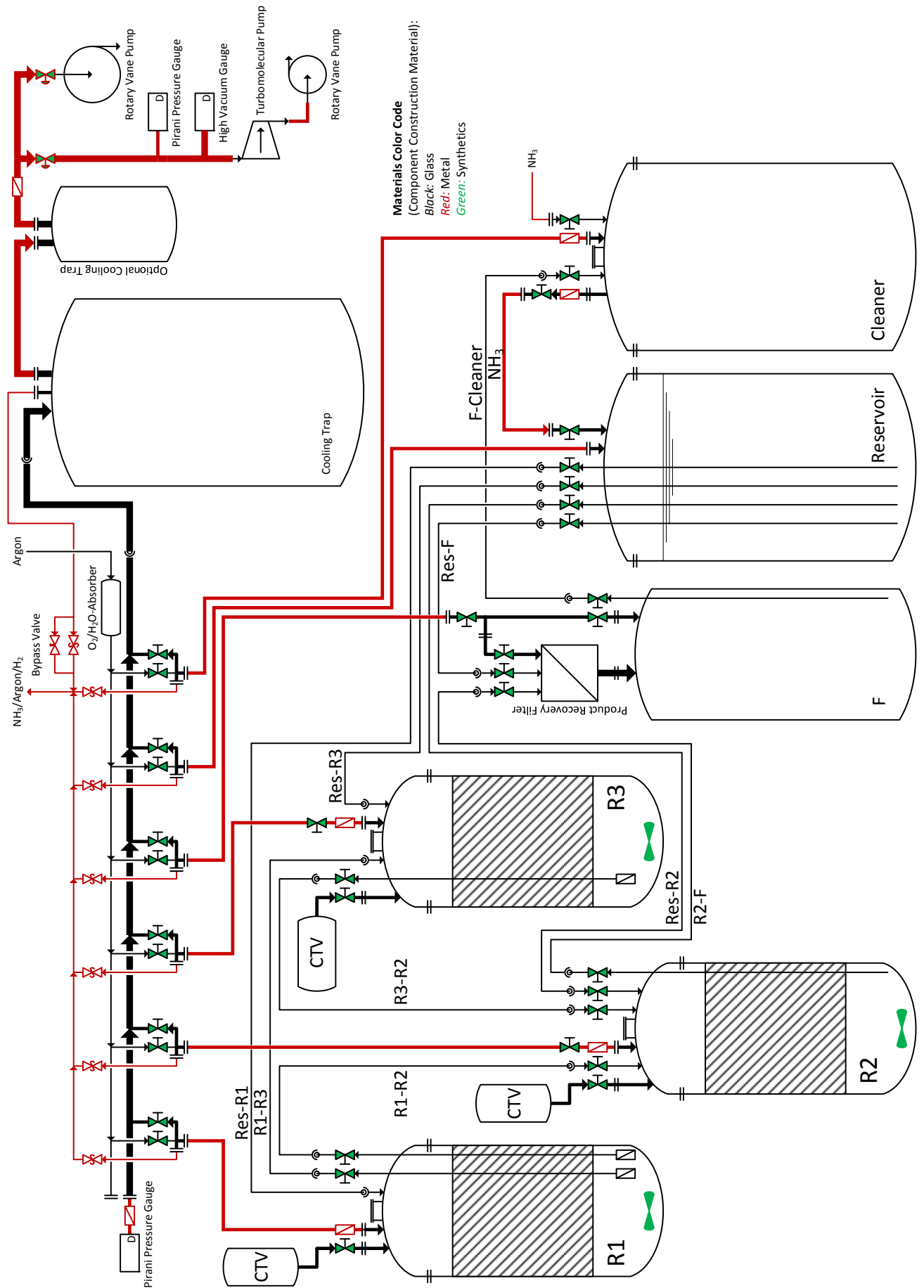


Abbildung 6 Schematische Darstellung Flüssiges-Ammoniak-Experimentalapparatur IAEA

2.3 Technische Problemstellungen und Lösungen

Die in den Kapiteln 2.2.1 – 2.2.3 genannten Problemstellungen liessen sich in einer Welt, wo Anstelle von Wasser flüssiger Ammoniak auftritt, ohne weitere Probleme lösen [113]. Hingegen stellen die realen Umgebungsbedingungen im Gegensatz zum Flüssigbereich des Ammoniaks ohne Systemüberdruck sowie für diese Umstände zu wählenden Konstruktionsmaterialien und die dazugehörige Handhabung jedoch eine nicht zu unterschätzende Herausforderung dar.

Das im vorherigen Kapitel 2.2 entwickelte Anlagenkonzept kann über einen weiten Temperatur- und Druckbereich verwendet werden. Für die Darstellung von Amiden und Imiden als Vorläufern von Nitriden respektive Direktsynthese von Nitriden, sollte die Anlage über ein möglichst breites Temperatur- und Druckspektrum verfügen. Dies eröffnet eine Steuerung der Zusammensetzung, der Struktur und Morphologie des Produktes durch die gewählten Reaktionsbedingungen.

Die über die Metathese dargestellten Amide und Imide können dabei analog zu den Silikaten amorph (typischerweise nichtionische, polymer aufgebaute Übergangsmetallamide [32, 35, 36, 114]) oder kristallin (einkernige Amidometallatanionen [45, 115-117], in selteneren Fällen zwei- [61, 118] und vermutlich auch mehrkernig [31] sowie unbegrenzte Amidometallatanionengerüste [119]) erhalten werden. Teilweise gilt dies für dieselbe Zusammensetzung [66, 120].

Die entstehenden Produkte können bei Temperaturen im Bereich des flüssigen Ammoniaks (Tabelle 2) z.T. auch noch bei erhöhter Temperatur Ammoniak in Form von Addukten enthalten [40]. Auch existieren Amid und Imide, welche nur bei tiefen Temperaturen fassbar sind [11, 32, 45, 96]. Bei höheren Temperaturen erfolgt im Bereich zwischen Vakuum und atmosphärischem Druck typischerweise Zersetzung der Amide und Imide unter Gasabspaltung [37, 38, 121], welche sich in vielen Fällen aber unter hohen Ammoniakdrücken vermeiden lässt [119, 122].

Falls Ammoniakabspaltung zum Nitrid hin stattfindet, ist sie selbst in flüssigem Ammoniak bei hohen Drücken irreversibel [24, 39].

Ammoniak zeigt ein sehr breites Spektrum an Löslichkeiten für verschiedene anorganische als auch organische Verbindungen [40]. Für die geplanten Amid-Metathesen (siehe 2.1.1) werden nebst unzerstört löslichen Übergangsmetallverbindungen auch Alkalimetallamide, im speziellen Li- und gemischte Alkali- und Alkali-Erdalkalimetallamide, benötigt. Weiter sind die Löslichkeiten der intermediären Amide bei in Serie ausgeführten Folgereaktionen von Bedeutung. Für Verbindungen der Übergangsmetalle besteht der grösste Spielraum hinsichtlich Auswahl und Darstellung von Vorläuferverbindungen. Einschränkungen sind die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls und die Gegenionen. Weiter muss der Übergangsmetallvorläufer komplett wasserfrei erhältlich sein, da anderenfalls Ammoniak als starke Base die entsprechenden Hydroxid fällt.

Sehr hohe Oxidationsstufen sind in Gegenwart von Ammoniak typischerweise nicht stabil und werden, wenn nicht durch entsprechende Liganden stabilisiert, durch Ammoniak reduziert [123, 124]. Die Reduktion kann auch intramolekular im Amid selbst stattfinden [45, 96]; möglicherweise ist hierfür die Bildung des Amides durch Ammonolyse in allen Fällen Voraussetzung. Gut lösliche Verbindungen beinhalten Nitrat, Nitrit, Cyanid oder Thiocyanat als Gegenionen [40].

Synthesevorläufer der Übergangsmetalle beschränken sich somit auf diese Verbindungsklassen.

Die Alkalimetallamide zeigen bis auf LiNH_2 zumindest ausreichend hohe Löslichkeiten in flüssigem Ammoniak im Bereich von $\approx 1\text{-}10\text{ mol/l}$ verbunden mit einem negativen Temperaturkoeffizienten für die Löslichkeit [67, 125-127]. Es finden sich keine quantitativen Angaben zur Löslichkeit von LiNH_2 in der Literatur, jedoch wird dieses Amid als schwer- bis unlöslich beschrieben [40].

Die gemischten Alkali- und Alkali-Erdalkalimetallamide werden bis auf wenige Ausnahmen ebenfalls

als schwer- resp. geringlöslich eingestuft [82, 92, 93, 128, 129].

Wie vorangehend beschrieben sind die Löslichkeiten der Amide die limitierende Grösse für die einzelnen Experimente. Als Konsequenz daraus wurden die Reaktoren so dimensioniert, dass sie einen Bereich zwischen $\approx 0.025 - 1$ l flüssigem Ammoniak als Lösungs- und Reaktionsvolumen abdecken können. Dies ermöglicht die Verwendung von Amidien mit Löslichkeiten im Bereich weniger g/l flüssigen Ammoniaks.

Die entstehenden Niederschläge sind aufgrund ihrer grossen Oberfläche und des amorphen Charakters anfällig für Adsorption und Chemisorption von Ionen aus der Lösung. Die Niederschläge müssen daher einem ausgedehnten Waschvorgang unterzogen werden. Um lokale Aggregation der Niederschläge zu unterdrücken, wurde weiter ein in den Aufbau eingepasstes Ultraschallbad bereitgestellt.

Parallel zu den oben genannten Voraussetzungen und Gegebenheiten sind auch rein praktische Aspekte zu beachten. Eine Auslegung des gesamten Versuchsaufbaus bis hin zum kritischen Punkt des flüssigen Ammoniaks und eventuell darüber hinaus ist einerseits nicht notwendig, da nach Zugabe sämtlicher Edukte bei tiefer Temperatur das nachfolgende Erwärmen des Reaktionsgemisches nach Zugabe sämtlicher Edukte i.d.R. zum selben Ergebnis führt. Das hängt auch damit zusammen, dass teilweise wochen- bis monatelange Reaktionszeiten für die Darstellung nötig sind [61, 130] Es wäre auch sehr schwierig zu realisieren, weil für die erhöhten Druck- und Temperaturverhältnisse (Ammoniakgleichgewichtsdrücke deutlich über Raumtemperatur, Tabelle 2) geeignetes Glashalbezeug (Ventilkörper, Reaktionsgefässe, etc.) bzw. fertige Komponenten fehlen.

Die IAEA ist daher als Niederdruckaufbau mit Glasreaktoren und Glasverbindungen ausgeführt. Allerdings kann optional der Glasreaktoren R2 (Abbildung 6) durch einen Autoklaven ausgetauscht werden. Die Reaktionslösungen können von den Reaktoren R1 resp. R3 in diesen Autoklaven transferiert werden, der nachfolgend geschlossen und auf Temperatur gebracht wird. Die festen oder gelösten Produkte können dann wieder in der Kälte in den Filter überführt, isoliert und gereinigt werden (dieser Ausbauschnitt ist noch nicht installiert).

Eine detaillierte Aufführung der Bauteile findet sich in Kapitel 8.5 in Tabelle 67. Im Folgenden werden nur Komponenten, die entweder zentral für den Aufbau oder problematisch in Ihrer technischen Realisierung waren, besprochen.

Die Reaktoren sind aus Duran Planflanschhalbezeug gefertigt. Die Verwendung dieser Komponenten bietet durch die Normung der Teile eine Reihe von Vorteilen. Das Planflanschhalbezeug wird als präzise geschliffener Flansch mit Ansatz für ein Reaktorgefäss nach Wahl in Volumen und Form mit fertigem Deckel (ohne Durchführungen und Einschmelzungen), welcher eine Nut im Bereich des Flansches zur Aufnahme eines O-Ringes aufweist, angeboten. Die leicht konische Form des Deckels sowie die massive Ausführung aller Planflanschteile erlaubt die exakte und kraftschlüssige Montage mittels angefertigter Klammer in einen Tragerahmen, wodurch die Positionen der Reaktoren zueinander immer gleich bleiben. Durch die Montage des Reaktors im Tragerahmen über den Deckel kann das Reaktorgefäss ohne kompletten Ausbau des Reaktors entnommen werden (Abbildung 7, Montageklammer).

Um für die reaktorseitigen Anschlüsse und Ventile ausreichend Platz zur Verfügung zu stellen, wurde der Schliffdurchmesser DN 100 gewählt. Dies stellt ein Optimum zwischen Volumen und Einbaugrösse dar. Das maximale Reaktorvolumen ist aufgrund des Flanschquerschnitts und der Höhe

des Reaktorgefäßes festgelegt, kann jedoch durch ein sich verjüngendes Reaktorgefäß drastisch verringert werden. Eine Variation in der Höhe ist aufgrund der eingeschmolzenen Steigleitungen nicht möglich.



Abbildung 7 Apparaturkomponenten und Baugruppen von IAEA

Reaktor R1 mit Edukt ohne flüssigen Ammoniak (links-oben), mit Elektridlösung befüllter Reiniger (rechts-oben) und Aufsicht auf den Deckel von Reaktor R1 (mitte-unten). Einzelne Komponenten sind in der Abbildung benannt.

Um die Anzahl der Materialübergänge und damit Dichtstellen möglichst niedrig zu halten, wurden Ventile mit Glaskörper verbaut. Diese sind ab Werk hochvakuumtauglich und fettfrei dichtend, wodurch ein Ausspülen von Dichtungsfett mit flüssigem Ammoniak vermieden wird.

Die Ventile sind jeweils direkt an den Reaktordeckel in Form von Durchführungen (fortlaufende Leitung ins Innere des Reaktors) angeschmolzen. Diese erfüllen den Zweck dass bei Eintreten des Ammoniaks oder seiner Lösungen dieser nicht am Deckel entlang in den Dichtspalt zwischen Deckel und Reaktorgefäß fließt, da etwaig gelöste Amide die O-Ringe schnell zerstören. Wo ein Übergang

zwingend erforderlich ist (etwa Verbindungen mit Welschläuchen, Thermoelementen, etc.) sind KF-Übergänge verbaut worden.

Die Transferleitungen zwischen den Gefässen als auch die Hemisphärenkupplungen bestehen aus Duranglas. Diese haben eine genügende Korrosionsbeständigkeit gegen die verwendeten Medien und praktisch keine Gasdiffusion durch das Glas. Sie erlauben zudem die direkte Beobachtung. Ihr innerer Durchmesser ist identisch zu den kleinsten Glaskörperventilen resp. Hemisphärenkupplungen aus Glas gewählt worden, um das Totvolumen der Transferleitungen gering zu halten. Jede Leitung ist an beiden Enden mit einer O-Ring-gedichteten Rotulex-Hemisphärenkupplung an die Reaktoren angeschlossen. Die Hemisphärenkupplungen ermöglichen durch ein gewisses Spiel die Verwendung von Glasleitungen, da die Fertigungstoleranz von nicht-maschinell erstellten Glasteilen nur im mm-Bereich liegt. Damit ergibt sich auch ein leichter Zusammenbau der über die Leitungen verknüpften Reaktoren. Eine Einschränkung besteht dadurch, dass beim Zusammenbau eine Einbaureihenfolge zu beachten ist und eine exakte Positionierung der Reaktoren gewährleistet werden muss.

Um alle Glasleitungen minimal in Ihrer Länge zu halten, ist das Reservoir, welches alle Reaktoren und den Filter mit reinem flüssigem Ammoniak versorgt (Abbildung 6), zentral von diesen Gefässen umgeben, wobei R2 und der Filter zum Zweck der Entnahme mit Produkten im vorderen Bereich des Tragerahmens eingebaut sind.

Flexible Leitungen sind als Welschläuche aus Edelstahl ausgeführt, wodurch die Beweglichkeit nahezu uneingeschränkt bleibt und im Vergleich zu Kunststoffen eine um mehrere Grössenordnungen geringere Gasdiffusion erreicht wird. Sie erlauben auch die Verwendung über einen weiten Temperaturbereich, wesentlich grösser als für die Experimente geplant.

Als die konstruktive Herausforderung haben sich die oben genannten, zu dichtenden Übergänge herausgestellt. Obwohl für sämtliche Übergänge, wie auch für die Glaskörperventile, käuflich erwerbliche Standardbauteile existieren, haben sich diese als unbrauchbar erwiesen, entweder aufgrund von Grösse, Handhabbarkeit, Dichtigkeit und/oder ihrem physikalischen Verhalten bei tiefen Temperaturen (Glasübergang der als Dichtungsmaterialien verwendeten Elastomere) und ihrer chemischen Beständigkeit.

Es mussten also eigene Lösungen hierfür entwickelt werden. Ihnen gemein ist das Grundkonzept die Benetzung des O-Rings durch flüssigen Ammoniak mit Hilfe eines zweiten Dichtungsbauteiles zu verhindern. Dieses Dichtungsbauteil ist dabei selber nicht gasdicht und bietet daher keinen Schutz gegen das Eindringen von Atmosphäregasen und Wasser in die Reaktoren und Leitungen. Dies wird nur durch den O-Ring gewährleistet.

Die einzelnen Dichtstellen werden standardmässig mittels O-Ringen gedichtet. Die Voraussetzungen an das O-Ring Elastomer sind einerseits chemische Beständigkeit gegen Ammoniak und andererseits die Systemtemperatur des Versuchsaufbaus, wobei diese oberhalb der Glasübergangstemperatur des Elastomers liegen muss. Tabelle 3 gibt die gegen Ammoniak chemisch beständigen Elastomere und die von den jeweiligen Herstellern genannte untere Arbeitstemperatur an.

Tabelle 3 O-Ring Elastomere

Kautschuk- gruppe	Chemische Einteilung	Name (Kurzbezeichnung)	Untere Temperaturgrenze [°C]	Quelle	
				Chem. Beständigkeit ¹⁾	Temperatur
M	Gesättigte Polymerrückgrat- kette	Ethylen-Propylen- Dien-Kautschuk (EPDM)	-55 / -45 / -59	a / b / c / d	a / b / c / e
Q	Polyorgano- siloxane	Vinyl-Methyl-Silikon (VMQ)	-115 / -55 / -50	a / d	a / b / c / e
R	Ungesättigte Polymerrückgrat- kette	Butylkautschuk (IIR)	-60 / -51	a / b / c / d	a / c
		Acrylnitril-Butadien- Kautschuk (NBR)	-55 / -20 / -35	a / b / c / d	a / c / b / e
		Chloropren- Kautschuk (CR)	-50 / -57 / -40	a / b / c / d	a / c / e

a) Parker Hannifin Corporation [131] b) Haberkorn GmbH [132, 133] c) West American Rubber Company Ltd, LLC [134-139] d) Global O-Ring and Seal, LLC [140] e) ERIKS [141]

¹⁾ Die chemische Beständigkeit weicht bei ERIKS stark zugunsten der Anwendung ab, daher wurden diese Angaben nicht berücksichtigt

Die Einschränkung auf die darin genannten Elastomere hat jedoch noch weitere Gründe. So werden O-Ringe nicht in allen erhältlichen Elastomeren ausgeführt, was verschiedene Ursachen hat. Die chemische Beständigkeit wird (bei allen Herstellern identisch) mit einem vierstufigen Wertesystem angegeben. Dabei wird nebst der Medientemperatur auch der Aggregatzustand berücksichtigt, da in Flüssigkeiten Quellung ohne Zersetzung auftreten kann. Die Elastomere in Tabelle 3 erfüllen mindestens die Minimalanforderung von sowohl einer zeitlich eingeschränkten Beständigkeit gegen flüssigem Ammoniak als auch einer für statische Dichtungsanwendungen minimalen Elastizität bei den gewünschten Temperaturen.

Die verschiedenen Temperaturuntergrenzen sind auf Modifikationen der unvulkanisierten Elastomere zurückzuführen [142]. So werden nebst Veränderungen am eigentlichen Kautschukmaterial Weichmacher und Alterungsschutzmittel hinzugegeben, welche die Elastizität und Shore-Härte als Funktion der Temperatur ändern, ebenso wie Prozessführung bei der Herstellung. Bei tiefen Temperaturen wird nebst dem Rückausdehnungsbereich auch die Geschwindigkeit der Rückverformung nahe dem Glasübergang massiv verringert (der O-Ring arbeitet nur noch eingeschränkt). Die obigen Temperaturangaben sind die unteren Grenzen und liegen teilweise nur knapp unterhalb des Arbeitsbereiches von IAEA bei -35 – -40 °C. Da die Temperatur-Elastizitätsdaten teilweise sehr schwierig zu erhalten sind, wurden eigene Versuche auf Anwendbarkeit von EPDM- und VMQ-O-Ringen (Shore 75 und 25 bzw. 30) direkt in der Apparatur unternommen. Sie haben mitunter die tiefsten Arbeitstemperaturen (was die Möglichkeit Reaktionen in IAEA bei tieferen Temperaturen auszuführen eröffnet) ohne sehr stark modifiziert zu sein (Additive und Copolymerisate), worunter die mechanischen Eigenschaften zunehmend leiden. Hier muss speziell darauf geachtet werden, dass die O-Ringe bei Glasflanschen eine tragende Funktion innehaben. Im Gegensatz zu metallischen Flanschübergängen, bei welchen die O-Ring-gedichteten Metallteile aufeinander zu liegen kommen, dürfen Glasteile einander nicht berühren, da Berstgefahr durch lokale Kraftwirkung besteht. Eine beliebige Absenkung der Shorehärte ist daher nicht zulässig.

Weiter ist auch der Kompensationsweg des O-Ringes dadurch vergrössert, da die Flanschteile auf den O-Ring angedrückt werden und dieser Druck etwa beim Wechsel von Vakuum zu Betriebsüberdruck massiv schwankt.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass VMQ als O-Ring Werkstoff alle genannten Bedingungen erfüllt und somit für die Verwendung in IAEA angewandt werden kann. Die grössten Nachteile von VMQ sind die Unbeständigkeit gegen Ammoniak bei Temperaturen \geq RT und hohe Gaspermeabilität [143].

2.3.1 Glasflansch – Wellschlauch

Der Übergang Glasflansch – Wellschlauch kann aufgrund der höheren Wandstärke [135, 141] und Toleranz des Glasflansches nur durch spezielle Klammern (Spannketten/KF-Klammer mit Polymermaterialkombination, verschraubbare Überwurfschalen) fixiert werden. Diese sind in Ihren Ausführungen sehr gross dimensioniert, was bei den Platzverhältnissen auf den Reaktordeckeln Probleme schafft und bei den verschraubbaren Versionen zusätzlich noch unpraktisch ist, da diese nicht für regelmässiges Öffnen vorgesehen sind. Die kompakteste Lösung stellen KF-Spannringe aus Edelstahlblech dar, sind jedoch für Flansche mit KF-Standarddimensionen vorgesehen. Weiter ist die Kraftentwicklung und Kräfteverteilung ungünstig, was sich zum Abdrücken mehrerer Flanschenden führte. Eine alternative Lösung hierzu besteht aus zwei Teilen: einem angepassten Zentrierring aus PCTFE mit VMQ-O-Ring entwickelt (Abbildung 8) und einer Kunststoff-Flanschklammer (2.3.5).

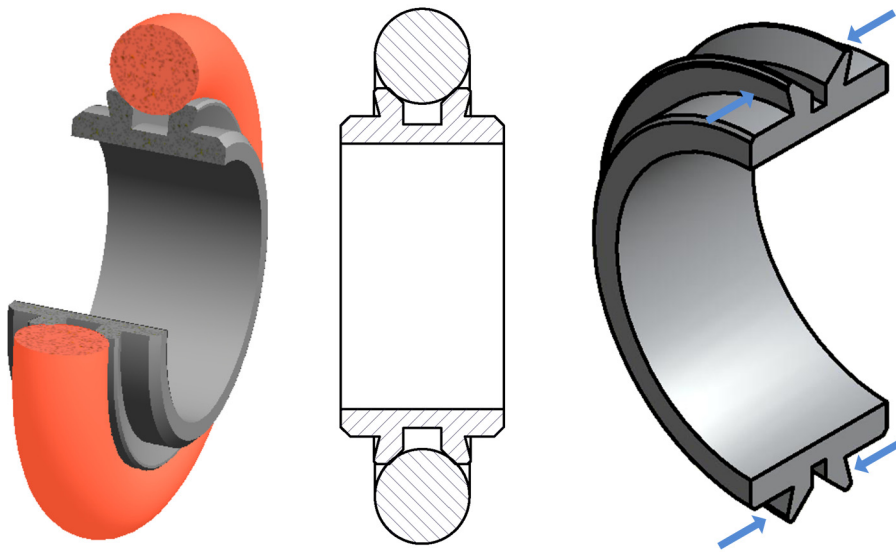


Abbildung 8 CAD-Darstellungen des Zentrierrings

Die blauen Pfeile zeigen die Position der Dichtkanten und die Kraftwirkungsrichtung. Die Schnurdicke des O-Ringes ist etwas grösser als die Distanz zwischen den gegenüberliegenden Dichtkanten. Beim Klammern wird daher erst der O-Ring deformiert, erst bei noch höherem Anpressdruck beginnen die Dichtkanten bzw. Dichtungsstege zu federn.

PCTFE ist im gesamten Arbeitstemperaturbereich energieelastisch (T_g : 47 °C, [144]; 75 °C, [145]), ammoniakbeständig und weist für Polymere einen der niedrigsten Diffusionskoeffizienten für atmosphärische Gase auf [143]. Der Ring ist um die Differenz der Wandstärken zwischen Glas und Edelstahl dünner ausgeführt, wodurch die oben genannten Spannringe dann doch verwendet werden können. Der aufliegende O-Ring folgt dieser Anpassung durch verringerte Schnurdicke (bei gleichbleibendem Innendurchmesser). Der O-Ring-Steg weist zusätzlich eine Nut auf, die den Steg in zwei Hälften trennt sowie einer Dichtungskante („Dichtlippe“) beidseitig jeweils am äusseren Ende

des Steges am Übergang zum O-Ring. Bei der Montage des Flanschübergangs wird durch den Klammerdruck der O-Ring soweit komprimiert, bis die Dichtungskanten auf den jeweiligen Flanschen zu liegen kommen. Dies sind die einzigen Berührungsstellen nebst den O-Ringen mit Zentrierring. Bei weiterer Kompression werden die zwei Halbstege federnd gegeneinandergedrückt, wodurch die Kraft auf den Glasflansch verringert und gleichmässig verteilt wird. Die Dichtkanten reduzieren dabei die Medienberührung des O-Rings auf ein Minimum.

2.3.2 Rotulex-Hemisphärenkupplung

Die Baugrösse und -art der Hemisphärenkupplung (Innendurchmesser 5mm, in Nut versenkter O-Ring) erlaubt nicht für einen O-Ring-Träger analog zu einem Zentrierring. Stattdessen wird in die Glasleitung eine, die Hemisphärenkupplung überbrückende, Kunststoffhülse aus PCTFE oder PP mit 100 µm Wandstärke, welche an den Enden jeweils einen Wulst zur Dichtung besitzt, eingesetzt. Der Wulst führt zu einer Klemmverbindung mit dem umliegenden Glaskörper und dichtet damit gegen Medienberührung des O-Rings.

Die geringe Wandstärke der Hülse erlaubt eine leichte Biegung, wodurch die Funktion der Hemisphärenkupplung nur gegen hohe Auslenkungen eingeschränkt wird.

2.3.3 Reaktorflansch

Die Reaktorflansche sind mit einem tragendem VMQ-O-Ring (Shore 75) ausgestattet worden, der die Berührung der Glasteile untereinander verhindert. Um die Gaspermeabilität des Flansches zu reduzieren wurde zusätzlich ein EPDM-Ring geringer Härte (Shore 25), der den entstehenden Dichtungsspalt ausfüllt, innenseitig im Reaktor eingebaut.

2.3.4 Glasventilspindel

Die originalen Ventilspindeln sind Messingvollzylinder auf denen eine O-Ring-basierte Dichtpackung mit anpassbarem Anpressdruck aufliegt. Dieser Einsatz ist in einer PTFE-Hülse untergebracht, welche auf der Höhe der O-Ring-Packung gegen den Glaskörper gedrückt wird. Die Hülse bietet Schutz der O-Ringe und des Messings vor Medienberührung, und, durch das Anpressen, Dichtung gegen die Atmosphäre. Die Spindel wird von einem Schraubkopf aus Verbundwerkstoff getragen und in dem Glaskörper bewegt. Dabei ist die Spindel in dem Schraubkopf festgeklemmt, wodurch sich die gesamte Spindel mit dem Schraubkopf mitdreht.

Die Spitze der PTFE-Hülse ist als Vollkörper zur Verschraubung mit dem Messingzylinder ausgeführt und besitzt leicht abgeflachte Kanten zur Dichtung gegen den Glaskörper bei geschlossenem Ventil. Erste Versuche, die O-Ringe der Dichtungspackung gegen VMQ-O-Ringe auszutauschen, scheiterten. Bei Versuchen mit so modifizierten Ventilspindeln zeigte sich, dass nebst einer starken Versteifung der PTFE-Hülse eine Schrumpfung der Dichtpackung wie auch der Hülse das Ventil undicht gegen die Atmosphäre bei Abkühlung auf die Arbeitstemperatur machten. Die Dichtpackung lässt sich dabei nicht ausreichend nachziehen, um das zu kompensieren. Die Rückausdehnung bei erneutem Einstellen von Raumtemperatur ohne Lösen der Packung, führt zu einem sehr hohen Drehmoment bei Ventilbewegung und im ungünstigsten Fall zum Bersten des Glaskörpers.

Auch wird eine Verschmutzung des Ventilsitzes bzw. Glaskörpers von Innen, etwa durch anhaftenden Feststoff, über kurz oder lang zu Undichtigkeiten führen.

Die gelungene Adaption an die oben genannten Problemstellungen ist in Abbildung 9 dargestellt.

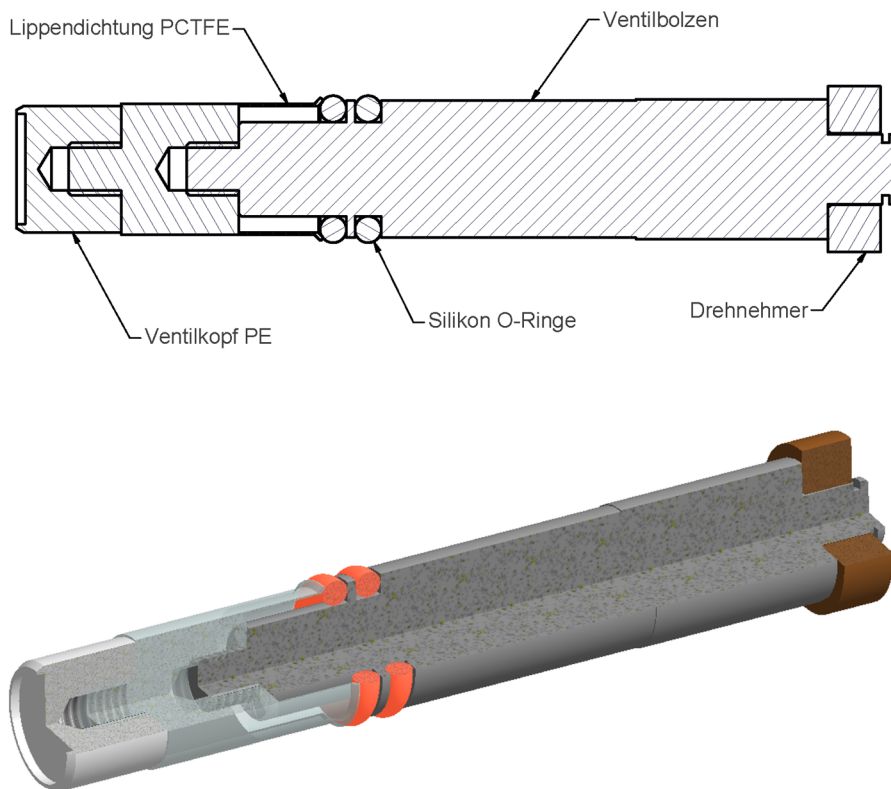


Abbildung 9 CAD-Darstellungen der Ventilspindel

Die Ventilspindel ist im Querschnitt (oben) und ¾-Schnitt (unten) wiedergegeben. Die Einzelteile sind in der Abbildung benannt.

Die neu entwickelte Ventilspindel basiert auf einem korrosionsbeständigen Edelstahlzylinder. Der Zylinder wird im Schraubkopf über ein Bronzegleitlager (Drehnehmer) gehalten. Dies erlaubt das Bewegen der Spindel, ohne dass sie selbst gedreht werden muss (rein transversale Bewegung), womit die maximale Kraft auf das Ventil verringert wird. Mittels einer zusätzlich durch den Schraubkopf geführte Achse mit Handrad kann die Spindel separat gedreht werden (). Bei den Transportgefäßen, in welchen ein Ventilkopf mit Mischplatte montiert ist, erleichtert dies das Umfüllen in den Reaktor. Die Rotation der Mischplatte lockert eventuell im Ventil festsitzendes Material.

Die Dichtung des Ventils gegen die Atmosphäre wird durch zwei hintereinandergeschaltete VMQ-O-Ringe realisiert. Dies verringert einerseits die Gasdiffusion und erlaubt andererseits die Ventilspindel mit dem Schraubkopf gerade durch den Glaskörper zu bewegen.

Der Edelstahlzylinder wird direkt mit einer PCTFE-Hülse (Abbildung 9, Lippendichtung) verschraubt. Sie besitzt am oberen Ende eine Dichtkante („Dichtlippe“) und kommt direkt auf einem der VMQ-O-Ringe zu liegen. Durch den O-Ring und die Hülse selbst wird die Dichtkante gleichmässig gegen den Glaskörper gedrückt und verhindert so eine Verschmutzung der Dichtfläche durch Abstreifen der Glaswand. Ebenfalls stellt Sie eine zusätzliche Barriere für atmosphärische Gase dar und verhindert eine Medienberührung der O-Ringe sowohl gasförmiger als auch flüssiger Art.

Auf die PCTFE-Hülse wird noch eine Spitze entweder aus PTFE oder besser PE-HD aufgeschraubt. Die Spitze wird mit einer Vertiefung gefertigt, wodurch der Rand der Spitze wie bei den Zentrierringen (Abbildung 8, Dichtungssteg) die Funktion eines Federkörpers erhält.

Ventile mit PTFE-Spitze müssen aufgrund des Kaltfließverhaltens von PTFE beim Abkühlvorgang leicht nachgezogen werden. Dieser Nachteil entfällt bei PE-HD aufgrund der höheren Elastizität.

2.3.5 Kunststoff-Flanschklammern

Wie im Abschnitt 2.3.1 bereits begonnen sind die Flanschübergänge ein Problem für die korrekte Montage mittels Klammerung. Die bei Glasflanschen von der DIN-Norm für Vakuumflansche abweichende Wandstärke (> 3mm, siehe 2.3.1) und deren Variation über die Fertigungstoleranzen hinaus je nach Hersteller führen zu teilweise starken Schwankungen der Flanschdimensionen. Während sich dies bei Glas-Metall-Übergängen noch mit der Toleranz der Spannklammer auffangen lässt, führt es bei Glas-Glas-Übergängen zu einer ungünstigen Kombination verschiedener Wandstärken mit Schwankungen der Stapeldicke (Flansch – O-Ring – Flansch) im mm-Bereich. Diese Schwankungen können mit Spannklemmern in Hohlnutbacken-Bauweise (typische Spannringe/-ketten) nicht mehr kompensiert werden. Deshalb wurde ein Alternativkonzept mit Überwurfhalbschalen angewandt (Abbildung 10). Im Unterschied zu den vorangängigen Klammern werden die Überwurfhalbschalen nicht seitlich an den Flanschübergang, sondern in Achsenrichtung an diesen angepresst. Dies erlaubt die Anpassung der verschiedenen Stapeldicken. Statt der normalen Mehrfachverschraubung der Halbschalen miteinander, werden diese durch zwei ineinanderpassende Aussenringe mit Gewinde von Hand mit der Flanschpackung verschraubt. Dadurch wird eine schnelle, seitlich zentrierte und sichere Verbindung der Flanschpackung erzielt.

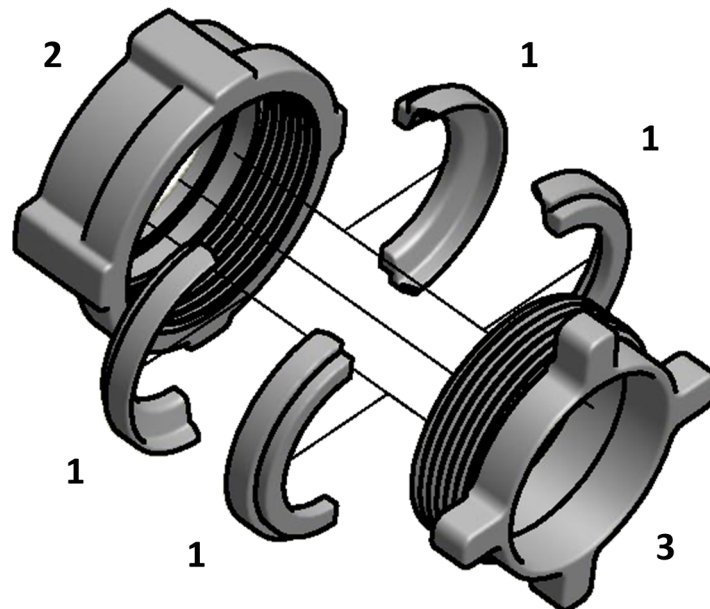


Abbildung 10 CAD-Darstellung der Kunststoff-Flanschklammer

1 Überwurfhalbschale 2 unterer Aussenring (Innengewinde) 3 oberer Aussenring (Aussengewinde)

Die Überwurfhalbschalen, welche direkt auf den Flansch pressen, sind lose in die Aussenringe eingesetzt und verjüngen den Innendurchmesser der Flanschklammer. Die Aussenringe sind dadurch ausreichend gross um über den Flansch gestülpt werden.

2.3.6 Kühlung, Vakuum und Sicherheitseinrichtung

Das erste Konzept, den Versuchsaufbau mittels Kältebad auf Temperatur zu bringen und zu halten, wurde aufgrund praktischer Aspekte wieder verworfen. Die Grösse der Apparatur verhindert die Möglichkeit der Kühlung durch Eintauchen in ein flüssigkeitsgefülltes Kältebad, da der gesamte Aufbau einschliesslich Transferleitungen gekühlt werden muss. Entweder sind die möglichen Kühlmittel bei diesen Temperaturen sicherheitstechnisch bedenklich (tief unter Raumtemperatur schmelzende Lösungsmittel mit hohen Dampfdrücken, tiefe Flammpunkte und somit hohe

Feuergefahr selbst bei EX-Schutz des Badkryostaten und weiterer Gerätschaften) oder sie weisen eine sehr hohe Viskosität auf wie etwa technisch übliche Polysiloxane. Die Umwälzung eines entsprechend grossen Bades wäre sehr aufwendig; zudem sind solche Kühlmittel kaum mehr gänzlich von der Apparatur zu entfernen, was die Entnahme der Produkte unter Inertbedingungen mühsam machen würde. Die üblichen organischen Kühlmedien greifen zudem einen Teil der verwendeten Kunststoffe an: so quillt etwa das VMQ-Elastomer der O-Ringe (siehe 2.3) in den Polysiloxanen auf. Weiter ist die Beobachtung des Experimentes durch die den Reaktor in ständiger Bewegung umgebende Flüssigkeit eingeschränkt und Manipulationen während des Experimentes schwierig. Die Wasseraufnahme des Kühlmediums bei tiefen Temperaturen kann zur Versulzung des Bades führen [146], was die negativen Effekte noch verstärkt.

Die Alternative zu einem Kühlbad ist die Temperierung des Aufbaus in einer Tieftemperaturkühltruhe. Der Arbeitstemperaturbereich der Truhe deckt den kompletten Flüssigbereich des Ammoniaks unterhalb des Siedepunktes ab. Die Verwendung von Luft als Kühlmittel vermeidet die oben genannten Nachteile der Flüssigkühlung, jedoch ist die Wärmekapazität und der Wärmefluss über die Luft massiv geringer als in einer Flüssigkeit. Dies hat zur Konsequenz, dass beim Einfahren der Anlage entweder eine zusätzliche Kühlung des Ammoniakreservoirs (bis zum Erreichen der Betriebstemperatur) oder eine externe Kühlung der Anlage auf Betriebstemperatur (die Truhe hält dann nur noch die Temperatur der Apparatur) notwendig ist.

Wiederholte Temperaturmessungen im Inneren der Truhe zeigen nach Gleichgewichtseinstellung bei stehender Luft einen Temperaturgradienten über die Höhe des Innenraumes von bis zu 10 °C. Um diesen Gradienten zu verringern, wird mittels Lüftern umgewälzt.

Die Innendimensionen der Truhe geben die maximale Grösse der Apparatur und seiner räumlichen Aufteilung vor. Die IAEA wurde dementsprechend entworfen, wobei die Reaktorgrösse und die Lage sämtlicher Anschlüsse und Ventile wie geplant verbleiben konnte. Dies erlaubt den Zugang zu allen zu manipulierenden Teilen von oben. Die ungünstigen Innendimensionen der Truhe mussten durch einen angepassten Tragerahmen und optimale Anordnung aller Gefässe bei möglichst kurzen Leitungslängen kompensiert werden. Sämtliche Komponenten befinden sich innerhalb der Truhe und werden von aussen mit Argon, Vakuum und Strom versorgt.

Aufgrund des grossen Gesamtvolumens der IAEA wird das Vakuum über getrennte Pumpen erzielt. Die Hochvakuumpumpe wird erst nach Erreichen eines Feinvakuums mit einer Drehschieberpumpe hoher Stundenkapazität zugeschaltet. Der Aufbau kann damit trotz Grösse und Leitungslänge innerhalb kurzer Zeiträume bis in den oberen Hochvakuumbereich evakuiert werden.

Argon wurde vor Verwendung als Inertgas über eine Gasnachreinigung von Fremdgasen und Wasser befreit.

Die Sicherheit bei der Handhabung wird durch eine Messeinrichtung für Ammoniak, welche bei 700 ppm Ammoniak in Luft als Sollwertschwelle einen Alarm ausgibt, erhöht. Weiter wird damit gekoppelt die Stromzufuhr in die Tiefkühltruhe (jedoch nicht die der Truhe selbst) unterbrochen wodurch Explosionen von Ammoniak-Luft-Gemischen vermieden werden.

2.4 Zusammenfassung und mögliche Weiterführung und -entwicklung

Der so entwickelte Versuchsaufbau zeigte in den nachfolgend beschriebenen Experimenten (siehe 4) eine sehr gute Funktionalität. Sämtliche geplanten Rahmenbedingungen (Inertheit in beide Richtungen der Dichtungen vor, während und nach der eigentlichen Reaktion) sowie auszuführende

praktische Arbeitsschritte (Inbetriebnahme und Beendigung des Experimentes, für das Experiment notwendige Manipulationsschritte) konnten nach Modifikation aller Bauteile (ausgenommen der Glaskomponenten, welche praktisch im Originalzustand der Planung verblieben) gefahrlos und reproduzierbar ausgeführt und eingehalten werden.

Diese hier endgültige Version der Anlage zeigt einerseits selbstverständlich Verbesserungspotential, wobei auch die Grenzen des Konzepts sowohl in technischer Ausführung und Handhabung als auch für die chemischen Möglichkeiten deutlich werden.

Die Verwendung eines Autoklaven zur Erwärmung von Metatheseprodukten wurde bereits in Kapitel 2.3 erwähnt. Hier ist wesentlich, dass die eigentliche Hauptreaktion, die Fällung des Produktes, im Autoklav stattfindet, da nach der Befüllung mit den Edukten die Ventile des Reaktors zum Aufheizen geschlossen werden müssen. Feste Rückstände im Ventilsitz würden die Dichtfläche verunreinigen, wodurch der Autoklav undicht wird. Eine Entnahme des Produktes in den Filter zum Waschen ist jedoch kein Problem, da das Entnahmeventil nach dem Transfer des Produktes nicht mehr geschlossen werden muss und vor dem nächsten Experiment gereinigt werden kann.

Diese Problematik tritt auch bei dem Produktfilter einlassseitig auf, kann dort aber nicht vermieden werden. Bereits bei dem ersten Experiment trat eine Undichtigkeit aufgrund einer dauerhaften Deformation der PTFE-Dichtfläche der Glasventilspindel auf. Die Reaktion des Produktes mit der Luft konnte dabei durch Ar-Überdruckes verhindert werden, welcher sich während des direkt nachfolgenden Transportes des Filters in den Handschuhkasten nur langsam abbaute.

Als weitere Variante hierzu wurde die Verwendung einer selbstreinigenden Ventilspindelspitze in Betracht gezogen. Die in der Abbildung 9 dargestellte Spitze ist verjüngt und drückt dann gegen ein ebenfalls konisch geformtes Glasgehäuse. Anstelle der jetzigen Spitze mit vergleichbarer Steigung wie das Glasgehäuse wird eine Spitze geringerer Steigung mit zusätzlicher Dichtlippe an einer als Federhülse ausgeführten Erweiterung der Dichtfläche eingesetzt, analog der gefederten Dichtlippe der VMQ-O-Ringe im hinteren Bereich der Ventilspindel. Beim Schliessen des Ventils fährt diese Dichtlippe erst die Glasoberfläche ab und streift damit Rückstände weg. Offene Fragen sind jedoch noch die genaue Bauweise der Federhülse, da Sie über einen sehr grossen räumlichen Bereich arbeiten muss und damit vermutlich den elastischen Bereich des Polymers überschreitet (dauerhafte Deformation der Federhülse evtl. unter Funktionsverlust) sowie die Eigenschaft der eigentlichen Dichtfläche, da Sie selbst verunreinigt werden kann und daher ähnlich einer Dichtlippe ausgeführt werden muss (Anhaftung der Partikel wird bei stark gekrümmten Flächen verringert). Die Entwicklung ist jedoch bisher noch nicht über den Stand einer gedanklichen Konstruktion hinaus gekommen.

Ein zentraler Aspekt, hinsichtlich der technischen Grenzen des Anlagenkonzeptes in Ausführung mit reinen Glas- und Kunststoffkomponenten in Medienberührung, sind die Reaktordeckel als Abschluss des eigentlichen Reaktionsvolumens und Verknüpfung zu den versorgenden Komponenten des Versuchsaufbaus. Die bestehenden Deckel sind mit der Anzahl der aufgesetzten Bauteile (Ventile und KF-Übergänge) am technischen Limit hinsichtlich Herstellbarkeit und Handhabung. So mussten etwa die Flanschenden der oben aufgesetzten Anschlussrohre zueinander höhenverschoben angeordnet werden, da sich ansonsten die Übergangsklammern im Weg ständen. Auch die Ventile auf R2 (Abbildung 6) kommen sich mit den Schraubköpfen auf wenige Millimeter nahe und erschweren deren Manipulation durch einen schlechten Zugang erheblich. Da auch verjüngte Reaktorvolumen für kleinere Volumina vorgesehen sind, kann auf die nächste Grösse der Deckelhalbzeuge ausgewichen werden. Das Ausdünnen der Aufbauten erlaubt denn auch die Verwendung von grösseren

Kunststoffklammern (siehe 2.3.5) an den Reaktor-Glas-Wellschlauch-Übergängen.

Bis auf wenige Ausnahmen besitzen die Reaktordeckel innenseitig Rohrfortsätze der aufgebauten Bauteile. Bei den Kleinflanschansätzen sind diese mit einer zusätzlichen 90°-Krümmung am unteren Ende zum Schutz gegen Siedespritzer und zur Verringerung mitgerissener Partikel beim Verdampfen versehen worden. Wenngleich auch diese Schutzwirkung gezeigt werden konnte, mussten dennoch Filtereinsätze bei den Übergängen von den Reaktoren zu den Wellschläuchen eingebaut werden. Durch die Materialwahl für den Zentrierring (2.3.1) stellt das Spritzen dabei kein Problem mehr dar. Die Rohrfortsätze sind aufgrund konstruktiver Einschränkungen seitens der Glasfertigung nicht als einfache Verlängerungen sondern innenseitig angesetzten Rohre mit einer dazu notwendigen Verjüngung ausgeführt. Durch den dadurch geringeren Querschnitt wird das erreichbare Hochvakuum bei gleicher Pumpenleistung schlechter und die Zugänglichkeit bei der Reinigung erschwert. Daher wird bei neuen Deckeln, wenn diese notwendig werden sollten, auf die innenseitigen Rohrfortsätze verzichtet.

Die Reaktoren, der Filter und das Ammoniakreservoir besitzen Steigleitungen aus Glas, welche bei den Reaktoren die Höhe der Reaktionsvolumina festlegen. Weiter besteht bei jeder (De-)Montage eines Reaktors die Gefahr des Abbrechens der Steigleitungen. Infolge dessen können Kunststoffleitungen aus PE oder PP verwendet werden, welche inert gegen sämtliche verwendeten Verbindungen sind und leicht mit Filtereinheit in den Reaktor eingebaut werden können. Als problematisch hat sich auch die Kondensation des gereinigten Ammoniaks im Reservoir herausgestellt. Die Kühlung wird z.Z. über die Reaktorwand mit einem Kühlbad um den Reaktor bewerkstelligt. Die mit zunehmendem Füllstand verringerte Oberfläche führt zu abnehmenden Kondensationsraten und limitiert schliesslich das Befüllungsvolumen auf etwa $\frac{3}{4}$ der projektierten Menge. Die Verwendung eines Reservoirdeckels mit grösseren Durchmesser würde ebenfalls die engen Platzverhältnisse der darauf aufgebauten Armaturen verbessern und weiter Platz für einen Ammoniakkondensator zur effizienteren Destillation des gereinigten Ammoniaks schaffen.

Obwohl die Tiefkühltruhe eine minimale Temperatur von -85 °C erreichen kann, sind nur etwa -45 °C möglich, weil die Sicherheitsventile zum Ablassen von Ammoniaküberdruck durch ihre EP-O-Ringe auf diese Temperatur begrenzt sind. Eine weitere Senkung der Betriebstemperatur ist nur durch Umpositionierung dieser in Bereiche ausserhalb der Truhe oder durch separate lokale Erwärmung möglich.

Schliesslich sind die bestehenden Glasleitungen zur Förderung des flüssigen Ammoniaks zwischen den einzelnen Gefässen zu diskutieren. Ihre Anordnung ergibt sich aus der gewünschten Vernetzung der Reaktoren und deren gegenseitiger Positionierung. Sie sind so kurz wie möglich ausgeführt (nahezu linear von Reaktor zu Reaktor) und von geringem Durchmesser, um das Totvolumen im Falle von Rückständen in den Leitungen auf ein Minimum zu reduzieren. Aufgrund des verwendeten Materials sind sie nicht flexibel, wodurch Ihr Einbau nur durch leichtes Kippen der Reaktoren zu erreichen ist, da Sie in die jeweiligen Hemisphärenkupplungen (2.3.2) eingeschoben werden müssen. Dieses Kippen und die Zahl von vier Leitungen bei R2 machen eine spezifische Einbaureihenfolge der Reaktoren und Leitungen notwendig.

Dieser Umstand lässt sich im bestehenden Aufbau nicht wesentlich verbessern, vor allem wegen der zentralen Lage des Reservoirs und der umgebenden Reaktoren als Folge von möglichst kurzen Leitungen zwischen den Gefässen. Wenn die Reaktoren und der Filter zu einer räumlich kompakten Baugruppe zusammengeführt werden, verkürzen sich die Leitungslängen, durch welche Lösungen und Dispersionen in flüssigem Ammoniak geführt werden und die für die Synthese wichtigen

Totvolumen werden kleiner. Die im Gegenzug längeren Leitungen für reinen Ammoniak vom Reservoir zu den Reaktoren spielen hinsichtlich Edukt- oder Produktverlusten keine Rolle. Eine übersichtlichere Situation und Vereinfachung des Zusammenbaus von IAEA könnte daher durch Änderung der Positionen der Reaktoren und des Reservoirs lediglich auf Kosten von mehr pro Versuch einzusetzendem Ammoniak erzielt werden.

Die Leitungen vom Reservoir zu den Reaktoren müssen aufgrund der geringen Korrosivität von reinem Ammoniak gegen Edelstahl [147, 148] nicht grundsätzlich aus Glas ausgeführt werden.

Die aktuelle Betriebsdauer vom Zeitpunkt des Einfahrens von IAEA in die Tiefkühltruhe bis zur Entnahme ist zurzeit auf etwa zwei Tage in Ruhe d.h. ohne Transfer von Ammoniak und seinen Lösungen zwischen den Gefäßen bzw. einem Tag nach erstem Transfer durch das Ausgasen von Ammoniak der VMQ-O-Ringe limitiert. Die Angaben sind nur sehr ungefähre Richtwerte, da von mehreren Faktoren im praktischen Ablauf des Experiments abhängig.

Die Inertheit des Aufbaus ist dadurch nicht beeinflusst, lediglich eine Akkumulation des Ammoniaks in der Truhe soll vermieden werden. Eine Verbesserung der Situation wird durch Versuche mit IIR-O-Ringen erwartet, die praktischen Versuche zur Tauglichkeit dieses Materials in IAEA stehen jedoch noch aus.

Die relativ hohe Komplexität der Apparatur mit ihrer anspruchsvollen Handhabung setzt eine präzise Experimentplanung sämtlicher praktischer Schritte vom Befüllen mit Edukten und Ammoniak bis zur Ausserbetriebnahme und Isolation des Produktes voraus.

Grundsätzlich stellen normale Bedienungsfehler keine Gefahr für den Experimentator oder die Anlage dar, sondern führen im ungünstigsten Fall zu einem Ablassen des Ammoniaks über die Sicherheitseinrichtung in die Abluft. Der hohe Zeitaufwand zur Ausführung eines kompletten Experiments einschliesslich Vorbereitung und Reinigung des Aufbaus zwingen zu möglichst fehlerfreiem Arbeiten.

Gewisse Einschränkungen von Versuchsführung und chemischen Komponenten sind teilweise schon an anderer Stelle bezeichnet worden. U.a. sind die erhaltenen binären Amide soweit bekannt ausnahmslos amorph (siehe 1.1.5) und erschweren damit ihre Charakterisation beträchtlich. Die Darstellung von kristallinen binären Amididen ist vermutlich, wenn überhaupt nur unter ammonothermalen Bedingungen möglich.

Dieses Problem wird vermutlich auch alle schwerlöslichen ternären oder polynären Amide betreffen. Das macht insbesondere die Klärung schwierig, wieviele verschiedene Verbindungen in den Produkten auftreten. Dies hat dann Konsequenzen für die Analyse einer nachfolgenden Thermolyse und den aus ihr resultierenden, sekundären Produkten.

Weiter besteht bei unbekanntem Verbindungen immer die Gefahr eine spontane Überhitzung durch kinetische Hemmung zu erhalten. Auch können intrinsisch explosionsgefährdete oder aber bei Kontakt mit Wasser oder Luft (Sauerstoffdonoren, evtl. auch nur als Initiator fungierend) stark exotherm reagierende Produkte auftreten. In einem Fall trat tatsächlich eine spontane Detonation auf (siehe 4.2.1.2).

Die technische Grenze liegt bei den Elastomeren und Ihrem spezifischen Einsatz in der Dichtung von Glas-Glas-Übergängen wie auch in den Ventilspindeln. Die Glas-Glas-Übergänge (etwa Reaktordeckel und -gefäß) unterliegen den Druckschwankungen zwischen Feinvakuum und Betriebsüberdruck. Da wie in Abschnitt 2.3 und 2.3.3 beschrieben keine weiteren tragenden Elemente zwischen dem Deckel und Gefäß verbaut werden können, wird der gesamte Kraftfluss und damit verbunden die

Spaltarbeit zwischen den Glaskomponenten auf den O-Ring übertragen.

Ähnlich ist die Situation mit der Dichtung in der Ventilspindel (Abschnitt 2.3.4). Die Ventilspindel wird ohne Rotation in einer reinen Translationsbewegung entlang der Glasventilachse bei Öffnung oder Schliessung verschoben. Dabei lagert die Achse nebst dem Schraubkopf auf den verbauten O-Ringen (Abbildung 9) im Glaskörper des Ventils. Die O-Ringe werden daher durch den Glaskörper verschoben und müssen nebst einer Auslenkung der Ventilspindel auch für Unebenheiten des Glaskörpers kompensieren. Diese Kombination kann auch bei für die O-Ringe optimalen Bedingungen in ungünstigen Fällen zu geringfügigen bzw. kurzfristigen Gaseinbrüchen führen.

Ein Einsatz von O-Ringen in diesen Umgebungen erfordert eine möglichst hohe elastische Dehnbarkeit und Erholungsvermögen um die Dichtwirkung bei den grossen Belastungsschwankungen zu gewährleisten. Diese sind jedoch nur oberhalb des Glas-Gummi-Übergangs in hierfür ausreichendem Masse vorhanden und nehmen bei fallender Temperatur spätestens ab diesem Übergangsbereich massiv, bei manchen Elastomeren wie VMQ aufgrund teilweiser Kristallisation sogar deutlich früher ab [142]. Die Temperaturen lassen sich aber bei denselben Elastomeren weit nach unten verschieben, wenn die dynamische Beanspruchung gesenkt wird. Dies lässt sich nur durch Änderungen der Übergänge erreichen, was bei den Glaskörperventilen nicht, bei den Reaktorflanschen jedoch machbar ist.

Die einfachste Kombination in diesem Fall ist die Verwendung eines Deckels aus Metall (etwa Stahl (tieflegiert): 1.0032 – 1.2550, Edelstahl (hoch Cr-legiert) vom Typ: 1.4820 – 1.4872 [149]; einzige Voraussetzung ist die Nickelfreiheit, da dieses durch Amid herausgelöst wird, Abschnitt 4.1.1) mit Ventilen aus den denselben oder ähnlichen Werkstoffen. Die Dichtung nach aussen kommt dann ohne Elastomere aus, die gegen Medien schliessende Dichtung kann aufgrund höherer Kraftwirkung auch im energieelastischen Bereich (Glasbereich) eines Kunststoffes stattfinden. Die an die Ventile angebotenen Leitungen werden der Einfachheit halber auch in Stahl ausgeführt.

Das Reaktorgefäss wird weiterhin aus Glas gefertigt, jedoch mit höherer Wandstärke und daher auch massiver ausgeführtem Flansch. Zum O-Ring kann dann innenseitig ein tragender Polymerring (etwa aus PE, PP, PTFE o.ä.) eingesetzt werden, welcher die Vorspannung des O-Rings begrenzt und mit einer Aussenklammer in dieser Position möglichst invariant hält. Die Arbeitswege des O-Ringes werden dabei auf ein Minimum begrenzt, die Kaldichtigkeit erhöht.

2.5 Ausblick

Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen könnte man in Zukunft eine wesentlich modularere Versuchsanlage bauen, wodurch die Variabilität für Synthesemöglichkeiten zunimmt, ohne die Komplexität zu erhöhen bzw. sogar reduziert werden könnte. Zu diesem Zweck würden der Reiniger und das Reservoir als Versorgungseinheit wie bereits auch das Vakuumsystem und die Reinstargonquelle aus dem Versuchsaufbau herausgenommen. Dabei sollten sie aber wie die Reaktoren und der Filter gekühlt bleiben. Das Reservoir würde mit einer Leitung zur Entnahme des flüssigem Ammoniaks versehen, welche wie die Vakuum-, Argon- oder Abgasleitung zu einer Reihe von parallelgeschalteten Ventilen führte, von wo aus die einzelnen Gefässe versorgt werden könnten. Dies reduziert die Zahl der Leitungen erheblich.

Die Reaktoren würden durch einen einzigen Typ ersetzt, welcher nebst den notwendigen Anschlüssen zum Versorgungsverteiler hin über zwei Ventile für flüssigen Ammoniak (Wahlweise Ein- oder Auslass vom vorangehenden oder zum nächsten Reaktor mit Kunststoffsteigleitungen) und zwei KF-Flanschen (Einwurf- und Reserveflansch) ausgestattet. Die Reaktoren und die Filter könnten dann direkt nebeneinander in Reihen(n) positioniert und miteinander je nach Anforderungen verbunden

werden. Dies erlaubt Parallel- und Serienschaltungen nebeneinander bei zugleich kompakterer Anordnung der gesamten Anlage.

Die Verwendung der Anlage ist ganz offensichtlich nicht nur auf flüssigen Ammoniak beschränkt. Vielmehr können sämtliche Lösungsmittel, deren Flüssigbereiche im verfügbaren Temperaturfenster zwischen -45°C und Raumtemperatur liegen, verwendet werden. Ein Augenmerk liegt dabei auf bei Raumtemperatur gasförmigen Verbindungen. Die Ausführung von Reaktionen bei für ein spezifisches Lösungsmittel tiefen Temperaturen, kann sich bei negativem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit für eine Verbindung in diesem Lösungsmittel günstig auf die Reaktion auswirken. Dies ist häufig der Fall beim Lösen von anorganischen Verbindungen in Lösungsmitteln, deren Moleküle eine mit steigender Temperatur abnehmende Dielektrizitätskonstante aufweisen [40].

Eine Übersicht über mögliche Verbindungen als Lösungsmittel (sog. wasserähnliche Lösungsmittel) zur Verwendung in IAEA mit Referenzen zu allgemeinen Arbeiten und Zusammenfassungen über die jeweiligen Verbindungen ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4 Alternative Lösungsmittel für Reaktionen in IAEA

Lösungsmittel	Schmelzpunkt [°C] ¹⁾	Siedepunkt [°C] ¹⁾	Literatur Beständigkeit ²⁾
HCN	-13.35	27.03	[150]
SO ₂	-75.46	-10.02	[151]
COCl ₂	-128	8.2	[152]
N ₂ O ₄	-11.2	21.15	[153, 154]
NOCl	-61.5	-6	[155]
CH ₃ NH ₂	-93.5	-6.3	- ³⁾

¹⁾ Die Schmelzpunkte/Siedepunkte sind aus [156, 157] entnommen. Ebenfalls stellen die genannten Literaturstellen Ausgangspunkte für einen Überblick über die zu diesen Lösungsmitteln bestehende Literatur ²⁾ Nicht zu allen Materialien liegen ausführliche Studien betreffend dem Kontakt mit dem Reinstoff zur Verfügung, daher sind auch Untersuchungen zu ähnlichen oder aggressiveren Bedingungen hier aufgeführt ³⁾ Für Methylamin wird eine ähnliche Korrosionsbeständigkeit wie bei flüssigem Ammoniak angenommen

Es wurden lediglich diejenigen Lösungsmittel angegeben, gegen welche Glas und Edelstahl eine ausreichende Beständigkeit aufweisen. Jedes dieser Lösungsmittel muss zusätzlich noch mit den Elastomeren in der Anlage auf Beständigkeit dieser sichergestellt werden (hier nicht ausgeführt, dem interessierten Leser überlassen).

Gerade bei so extrem toxisch wirkenden Vertretern wie HCN ist neben der Sicherstellung der Stabilität aller Komponenten auch eine Anpassung bzw. Erweiterung der Gasüberwachung zwingend. Die Verwendung setzt unter Umständen weiter die Reinigung des entsprechenden Lösungsmittels in IAEA voraus. Das bestehende Reiniger-Reservoir-System bietet zumindest die Destillationsmöglichkeit über einer als Reiniger fungierenden Verbindung, was in der Mehrzahl der Fälle ausreichen dürfte.

3 Darstellung von Vorläufern und Vorversuche

In diesem Kapitel werden Synthesen zu Synthesevorläufer-Verbindungen beschrieben, die für Vorversuche und Reaktionen in der IAEA bzw. für andere Reaktionen zu Nitriden benutzt wurden. Im Anhang finden sich Informationen über sämtliche käuflich erworbenen Edukte für die Synthesen (siehe 8.5, Tabelle 66). Die dargestellten Synthesevorläufer sind, soweit notwendig, charakterisiert worden um die Beschaffenheit und Reinheit der Zielprodukte zu ermitteln.

3.1 Darstellung von Vorläufern

3.1.1 Aluminiumiodid – AlI_3 & Hexaamminaluminiumiodid – $\text{AlI}_3(\text{NH}_3)_6$

Die Darstellung wurde nach [158] ausgeführt, das Produkt durch Sublimation aufgearbeitet.

In einen Schlenkkolben mit 0.828 g (0.031 mol) Al-Folie werden nach Inertisation unter Ausheizen 11.404 g (0.045 mol) Iod im Ar-Gegenstrom gegeben und nach Zugabe von 100 ml n-Hexan der Inhalt unter Rühren bis zur Entfärbung (sehr schwach violette Lösung) belassen (≈ 12 h). Der erhaltene beige-farbene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Im Anschluss wird das erhaltene Produkt im Hochvakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei ≤ 165 °C (Aufheizraten bis 70 °K/h) während 8 – 48 h sublimiert, wobei ein hellbeiges bis farbloses Produkt resultiert.

Abbildung 11 zeigt die Diffraktogramme der Produkte für unterschiedliche Sublimationstemperaturen im Vergleich mit dem theoretischen Linienmuster von AlI_3 . Das Produkt bei $T_S = 125$ °C zeigt eine Verschiebung der Intensitätslagen, die Muster entsprechen sich jedoch, was auf eine Struktur mit grösseren Gitterkonstanten der Elementarzelle hinweist.

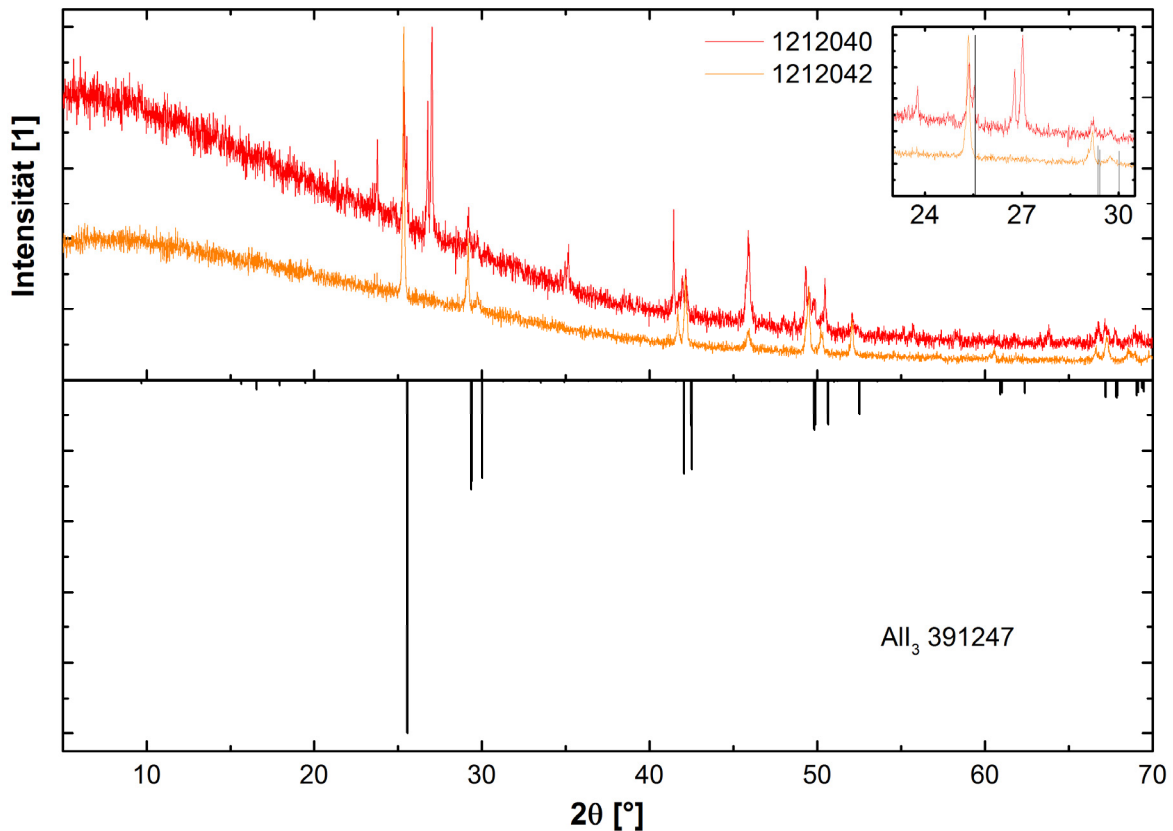


Abbildung 11 Diffraktogramme der sublimierten Produkte der AlI_3 -Darstellung (1212040 (165 °C) / 1212042 (125 °C)); vergrößerter Ausschnitt für $23 \leq 2\theta \leq 30.5^\circ$.

Die Elementaranalyse (Tabelle 5) zeigt, dass für das bei 165 °C sublimierte Produkt eine weitere Modifikation auftritt, da die Zusammensetzung unverändert bleibt.

Tabelle 5 Elementaranalyse von AlI_3 (1212040 (165 °C))

Element	C	H	N	I	Summe	Al ¹⁾
ω_E [%]	-	-	-	93.38		6.62
ω_M [%]	0.01	0.01	0.03	93.23	93.28	6.72
ω_M/ω_E	-	-	-	1.00		1.02
Atomverhältnis n/l	0.00	0.01	0.00	:= 1		0.34

¹⁾ Die Aluminiumanteile wurden nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz der Messwerte auf 100 % berechnet

Das sublimierten AlI_3 (1212040 (165 °C)) wird im Schlenkkolben in einem Kältebad bei -78 °C gekühlt und dann über LiNH_2 getrocknetes, mit Argon verdünntes Ammoniak aufkondensiert, wobei sich das Reaktionsvolumen zu Beginn rosa, dann gelblich verfärbt und anschliessend komplett farblos wird, ohne sich zu während dieser Prozesse sichtbar zu lösen. Erst nahe dem Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks geht das Zwischenprodukt quantitativ in Lösung. Beim Einengen der Lösung bei Raumtemperatur setzt sich das Produkt als voluminöse farblose Masse ab.

Das Produkt verfärbte sich im oberen Teil des Schlenkkolbens gegen Ende der Reaktion leicht gelblich. Dieser Teil wurde mechanisch abgetrennt und verworfen. Das Produkt gibt bei

Raumtemperatur noch grosse Mengen Ammoniak ab, dementsprechend wurde für die nachfolgenden Messungen die Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur abgewartet.

Das Diffraktogramm des Produktes (Abbildung 115) findet sich in Kapitel 8.1. Die Elementaranalyse (Tabelle 6) bestätigt die Identität des Produktes. Der H-Gehalt weicht noch im Rahmen der Messgenauigkeit vom Erwartungswert ab. Der aus den Messwerten berechnete Al-Gehalt weicht aufgrund des kleinen Erwartungswertes und der dazu relativ grossen Fehler der gemessenen Elemente ebenfalls stark ab.

Tabelle 6 Elementaranalyse von $\text{AlI}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (1212041)

Element	C	H	N	I	Summe	Al ¹⁾
ω_E [%]	-	3.56	16.48	74.67		5.29
ω_M [%]	0.01	3.40	16.36	74.04	93.80	6.21
ω_M/ω_E	-	0.95	0.99	0.99		1.17
Atomverhältnis n/N	0.00	2.88	:= 1	0.50		0.20

¹⁾ Die Aluminiumanteile wurden nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz der Messwerte auf 100 % berechnet

3.1.2 Hexaammincobalt(III)-nitrat – $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$

Hexaammincobalt(III)-nitrat wurde nach der Vorschrift aus [159] unter Skalierung der Mengen dargestellt.

8.718 g (0.030 mol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 9.642 g (0.120 mol) NH_4NO_3 werden in 12 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden etwa 0.26 g Aktivkohle und 23.5 ml konz. NH_3 -Lösung zugegeben. In die schwarze Suspension wird unter Rühren Druckluft mittels einer Tauchfritte (POR 4) eingeblasen, wobei das Hexaammincobalt(III)-nitrat als orange-gelbes, mit Aktivkohle versetztes Produkt ausfällt. Die Suspension wird im Eisbad gekühlt, abfiltriert und mit wenig Eiswasser gewaschen. Der feste Rückstand wird in möglichst wenig kochendem Wasser, welches eine kleine Menge HNO_3 enthält, erneut gelöst und die Produktlösung mit der suspendierten Aktivkohle heiss durch Silicagel über einer Glasfritte (POR 3) filtriert.

Zu der nun klaren orange-gelben Lösung wird 30 ml konz. HNO_3 -Lösung zugegeben, wobei sofort eine Fällung des Hexaammincobalt(III)-nitrates resultiert. Die überstehende Lösung wird erneut im Eisbad gekühlt, abfiltriert und das Hexaammincobalt(III)-nitrat mit Eiswasser sowie Ethanol gewaschen. Anhaftende Feuchtigkeit wird im Trockenschrank bei 100 °C während mindestens 24 h entfernt.

Die Elementaranalyse bestätigt die Identität des Produktes, jedoch ging eine geringe Menge der Aktivkohle als Verunreinigung in das Produkt über. Dies ist auf das ungünstige Rückhaltevermögen des Filters zurückzuführen und konnte bei Wiederholung der Synthese mit Filtration durch Papier vermieden werden.

Tabelle 7 Elementaranalyse von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$

Element	C	H	N
ω_E [%]	-	5.23	36.31
ω_M [%]	0.08	5.19	36.05
ω_M/ω_E	-	0.99	0.99
Atomverhältnis n/N	0.00	2.00	:= 1

3.1.3 Kalium-oxothiocyantovanadat(IV)-Komplexe – $\text{K}_2[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{NCS})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ & $\text{K}_5[(\text{VO})_2(\text{NCS})_9] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3.1.3.1 Synthese

Die Darstellung des Pentahydrates $\text{K}_2[\text{VO}(\text{NCS})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erfolgt in Anlehnung an [160], die Entwässerung zum im Ammoniak löslichen Synthesevorläufer nach [36]. Die Synthese des Pentahydrates erweist sich als ausserordentlich schwierig hinsichtlich der Wahl der Reaktionsbedingungen. Ein komplett reines Produkt konnte nur in wenigen Fällen erhalten werden, wobei nicht alle Parameter, welche die Reaktion beeinflussen, bekannt sind. So wurden unter vermeintlich identischen Bedingungen erst nach wiederholten Versuchen Produkte mit für die folgenden Amidsynthesen brauchbarer Reinheit erhalten. Die wichtigsten Parameter und Ihre Folgen werden kurz vor einer darauf aufbauenden Vorschrift erläutert.

VOSO_4 ist eine starke Kationensäure, wodurch die wässrigen Lösungen tiefe pH-Werte (pH 0 – 3, ungefähre Werte von der Konzentration abhängig) aufweisen. Ein Anheben des pH-Wertes führt ab einem Wert von 4 [161] zur Fällung von VO_2 in kolloidaler Verteilung, welches Schwierigkeiten bei der Abtrennung bereitet. Ein Anheben des pH-Werts auf einen Wert nahe unterhalb des Fällungspunktes ist nicht zweckmässig, da bei der Extraktion des Produktes sich die VO^{2+} bzw. $\text{VO}(\text{OH})^+$ -Konzentration in der wässrigen Phase massiv verringert, wodurch ebenfalls ein Anstieg des pH-Wertes über die Fällungsgrenze resultiert und ein Teil des Vanadiums für die Synthese verloren geht. Die Bindung der NCS^- -Liganden reduziert ebenfalls die Säurestärke des Vanadylkations, wodurch Umkristallisation des Produktes in wässriger Lösung ausgeschlossen ist.

Als organische Phase hat sich Ethylacetat als am geeignetsten herausgestellt aufgrund hoher Löslichkeit für das Produkt und geringer Tendenz zur Koordination am V-Atom. Die grösste Schwäche ist die Hydrolyse des Ethylacetats in Gegenwart wässriger Säure, wobei das Produkt durch geringe Mengen Essigsäure verunreinigt wird, diese jedoch durch Wahl geeigneter Lösungsmittel zur Umkristallisation und Reinigung entfernt werden kann. Die Essigsäure muss entfernt werden, da längerer Kontakt mit dem Produkt dieses unter Braunfärbung zersetzt.

Das VO^{2+} -Ion neigt zur pH-abhängigen Oxidation, wobei bei tiefen pH-Werten eine verminderte Oxidationsgeschwindigkeit vorliegt. Als typische Verunreinigung wurden daher bei praktisch allen Synthesen ein orange-gelber Niederschlag (vermutlich V_2O_5 , die in der Literatur beschriebene und ebenfalls beobachtete Grünfärbung ist auf die Mischung zwischen blauem VO^{2+} und dem gelben V_2O_5 zurückführbar) beobachtet, welcher sich auch in organischer Phase nach Abtrennung der wässrigen Phase bei den für die Kristallisation notwendigen Zeiträumen bildet. Anwesenheit geringer Mengen an SO_2 oder Ascorbinsäure zum Schutz vor Oxidation während der Extraktionsdauer haben sich als sinnvoll erwiesen. Ihre geringe Löslichkeit in Ethylacetat hebt die Schutzwirkung während der Kristallisation an Luft jedoch auf.

Um einen möglichst vollständigen Übergang des Vanadyls als Tetrathiocyanatoanion in die organische Phase zu gewährleisten muss ein Überschuss an SCN^- vorhanden sein. Wird dieser jedoch zu gross gewählt, beinhaltet das Produkt KSCN. Optimal hat sich die Verwendung von etwa des 1.5-fachen der stöchiometrischen Menge erwiesen.

Noch grössere Überschüsse an KSCN führen zur Bildung von Produkten mit höherem SCN^- -Gehalt, welche bei der Umkristallisation unter Abscheidung von KSCN zerfallen. Dieses ist nur schwer vom eigentlichen Pentahydrat abtrennbar, da es eine ähnliche Löslichkeit wie dieses in dem Lösungsmittel aufweist.

Die Phasenseparation benötigt mehrere Stunden, ist aber oft nicht vollständig aufgrund Ausbildung von stabilen Phasengrenzen zwischen einzelnen Tropfen (Ausbildung einer mehr oder weniger groben Emulsion). Auch sind die Fällung von K_2SO_4 und VO_2 -Kolloid deutlich verzögert. Die Entfernung der sich nicht mehr absetzenden grob-dispersen Wassertropfen und festen Partikeln gelingt vollständig mittels mehrlagigem Filterpapier.

Zur Ausbildung der Kristallphase ist ein bestimmter Wassergehalt der überstehenden Atmosphäre notwendig [36]. Eigene Versuche zeigen ebenfalls die Bildung einer sekundären Kristallphase bei geringeren Mengen Wasser, als für die Bildung des Hydrates notwendig ist. Diese Phase nimmt bei Kontakt mit Luft Wasser unter Bildung des Pentahydrates auf. Bei zu geringen Wassermengen ist die Kristallisation gehemmt und es entsteht ein sirupöses Produkt, welches nicht unzersetzt weiter entwässert werden kann. Die Kristallisation an Luft ist jedoch ausreichend schnell durchführbar um eine umfangreiche Oxidation zu verhindern. Das kristalline Produkt ist wesentlich stabiler gegen Oxidation als seine gelöste Form. Es scheint dabei einen Zusammenhang zu in der Ethylacetatlösung des Produktes vorhandenen Menge an Wasser zu geben, welches zur Kristallisation im Überschuss benötigt wird.

Da die Reindarstellung des hydrathaltigen Produktes durch einmalige Extraktion der Reaktionslösung nicht zu erzielen ist, wird das kristallin erhaltene Rohprodukt einer Umkristallisation in einem weiteren Lösungsmittel unterzogen. Das Lösungsmittel soll dabei nebst einer guten Löslichkeit des Pentahydrates eine deutlich geringere Tendenz zur Koordination am Vanadyl als Wasser (anderenfalls Verdrängung desselben aus dem Pentahydrat), Säurestabilität und einen tiefen Siedepunkt (leichtere Entfernbarekeit) aufweisen.

Das Pentahydrat kristallisiert mit an den Kristallen anhaftender Lösung, welche nur über lange Zeiträume verdunstet und daher vermutlich wasserbasiert ist. Je nachdem ob Lösung am Kristall anhaftet oder nicht wechselt die Farbe des Kristalls von blau nach violett. Die Lösung des Komplexes in organischen Lösungsmitteln scheint einen höheren Anteil an Wasser als zur Kristallisation nötig zu brauchen. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass nur feuchter Diethylether in der Lage ist das Pentahydrat zu lösen.

Aus der anhaftenden Lösung kristallisiert im Falle eines Überschusses an KSCN eine weitere komplexe Vanadylthiocyanatverbindung: $\text{K}_5[\text{VO}(\text{NCS})_4\text{H}_2\text{O}][\text{VO}(\text{NCS})_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 20). Der höhere Gehalt an Thiocyanat im Heptahydrat und sein Auftreten zum Zeitpunkt der höchsten SCN^- -Konzentration in Lösung zeigt, dass sich die Bildung durch wesentlich grössere Überschüsse gegenüber dem Pentahydrat forcieren lässt. Ein nachträgliches Entfernen von Thiocyanat ist aufgrund ähnlicher Löslichkeiten sowie der chemischen Ähnlichkeit aller Komponenten praktisch nicht durchführbar. Das Abtrennen der anhaftenden Lösung durch Waschen mit Lösungsmitteln, in welchen die Vanadylthiocyanate nicht löslich sind, führt zur Fällung dieser aus der abzutrennenden Phase. Die Eigenschaften der beiden Hydrate sind zumindest betreffend der Stabilität bei der Dehydratisierung vergleichbar: nur vollkommen kristallisierte Präparate können unzersetzt

entwässert werden. Selbst dann finden sich jedoch praktisch immer geringe Menge an unlöslichen Nebenprodukten, welche sich nach erneuter Rehydratisierung des Bulkmaterials nicht mehr lösen.

Auf diesen Punkten möglichst optimal aufbauend ist ein Syntheseweg entwickelt worden, welcher an der nachfolgend beschriebenen Preparationsvorschrift aufgezeigt wird.

Das für die Synthese benötigte VOSO_4 wurde in Anlehnung an [162] ausgeführt.

7.192 g (0.040 mol) V_2O_5 wird in 7.5 ml deionisiertem Wasser, versetzt mit 2.5 ml ($\rho \approx 1.84 \text{ g/cm}^3$; 0.047 mol) H_2SO_4 , im 100 ml Enghalserlenmeyerkolben suspendiert. Nach Zugabe wird unter Rühren in Portionen von etwa 35 ml SO_2 -Lösung eingetragen (dreimalige Zugabe, entsprechend etwa $\frac{1}{3}$ der stöchiometrischen Menge) und der Kolbeninhalt auf 80°C erwärmt. Dabei ist der Kolben mit einem Uhrglas abzudecken um das Entweichen von SO_2 zu verringern. Die Atmosphäre über der Dispersion wird regelmässig mit angefeuchtetem pH-Streifen auf SO_2 -Gehalt überprüft und bei Abwesenheit erneut SO_2 -Lösung eingetragen, bis V_2O_5 quantitativ in Lösung geht.

Am Ende wird die Lösung unter Sieden bei Normaldruck auf ein Volumen $< 25 \text{ ml}$ eingeengt, wobei überschüssiges SO_2 ausgetrieben wird. Die tiefblaue Lösung wird nach Erkalten mit wenig Wasser vollständig in einen 25 ml Masskolben überführt und aufgefüllt (3.2 mol/l).

Von der VOSO_4 -Lösung werden 13 ml (0.042 mol VOSO_4) mit konzentrierter KOH -Lösung versetzt bis ein pH-Wert von 2.2 bei einem Endvolumen von etwa 25 ml erreicht wird ($\approx 1.6 \text{ mol/l}$).

Von der VOSO_4 -Lösung wurden 16 ml ($\approx 0.025 \text{ mol VOSO}_4$) in ein 100 ml Becherglas zu 13.804 g (0.142 mol; $\approx 140\%$ der stöchiometrischen Menge) KSCN gegeben.

Zu dieser Lösung werden 65 ml Ethylacetat gegeben, wobei grosse Mengen an K_2SO_4 ausfallen. Der gesamte Inhalt des Becherglases wurde in einen 100 ml fassenden Scheidetrichter zusammen mit 1 ml SO_2 -Lösung gegeben, mehrfach geschüttelt und drei Tage in Ruhe belassen.

Anschliessend wird durch Papier filtriert, wobei eine vollkommen klare Lösung erhalten wird. Aus dieser kristallisiert in einer Petrischale unter Luftzutritt über Nacht ein violett-blaues, kristallines Produkt, welchem noch geringe Mengen an Lösung anhaften. Das Produkt wird zerkleinert, unter Kühlung ($\approx 5 - 10^\circ\text{C}$) über Nacht komplett getrocknet und anschliessend erneut in möglichst wenig Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird durch einen Spritzenfilter ($0.2 \mu\text{m}$, regenerierte Cellulose) von Feststoff befreit und wieder an Luft über Nacht kristallisiert, danach zerkleinert und unter Kühlung nochmals getrocknet.

Dieses Rohprodukt wurde nach Trocknung an Luft mit n-Hexan zur Entfernung von Essigsäure fein zermahlen und auf einem Papierfilter dreimal mit n-Hexan gewaschen. Nach Trocknung des Filters und seines Inhaltes wird der feste Rückstand auf dem Filter in der kleinstmöglichen Menge Aceton gelöst und das erhaltene, klare Filtrat erneut an der Luft kristallisiert. Die letzten Reste von Aceton und/oder Wasser werden durch Waschen mit Dichlormethan im Ultraschallbad und Trocknung zwischen Filterpapier entfernt. Die Probe wird dicht verschlossen bei Raumtemperatur gelagert und nur zu Entnahmezwecken jeweils kurz geöffnet.

Die Pulverdiffraktogramme des umkristallisierten Produktes (Abbildung 12) wurden einerseits unmittelbar nach der Trocknung und andererseits 27 d später gemessen. Daraus wird die Zunahme an amorphen Anteil über die Zeit deutlich sichtbar. Die Probe selbst zeigte optisch keine Veränderung, jedoch war die zu Beginn nahezu lose Kristallmasse relativ bald verbacken. Möglicherweise zeigt das kristalline Produkt eine Ostwald-Reifung, die von zunehmender

Amorphisation begleitet ist, vermutlich hervorgerufen durch einen langsamen Verlust von Kristallwasser.

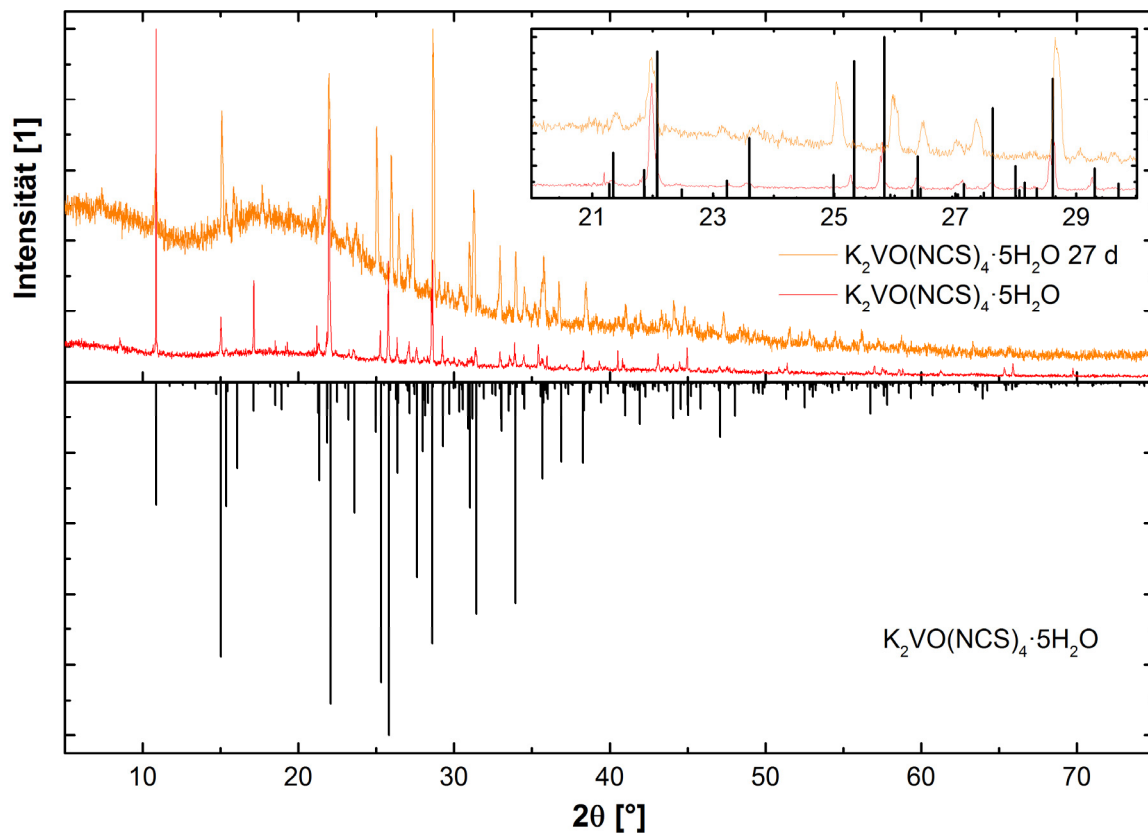


Abbildung 12 Diffraktogramme von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$. Die beiden Messkurven (oben) sind Diffraktogramme derselben Probe aufgenommen unmittelbar nach der Synthese und 27 d später. Die Vergrößerungen zeigen eine Änderung der Reflexpositionen im Bereich für $20 \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Unten ist das aus der Strukturbestimmung am Einkristall berechnete Linienmuster angegeben. Wenngleich auch die gemessenen Reflexlagen näherungsweise an den Positionen des berechneten Linienmusters zu liegen kommen, lässt sich in den Ausschnitten eine deutliche Verschiebung erkennen.

Die Reflexlagen der Diffraktogramme zeigen teils deutliche Abweichungen zum aus Einkristalldaten berechneten Linienmuster und nicht alle Reflexe können (eindeutig) diesem zugewiesen werden. Die vergrößerten Ausschnitte in Abbildung 12 zeigen die Verschiebungen und Intensitätsänderungen zweier Reflexlagen und deuten damit klar auf strukturelle Veränderungen hin, vermutlich durch veränderliche Kristallwassergehalte, vermutlich durch das beinhaltende Kristallwasser an. Die Strukturbestimmung (siehe 3.1.3.2) zeigt, dass ein Hydrat mit Lagefehlordnung der Wassermoleküle vorliegt, wobei das Kristallwasser um die Kaliumkationen in komplizierter Weise über Mischpositionen koordiniert. Beide Diffraktogramme zeigen verschiedene aber unterschiedliche Reflexe an, welche nicht im berechneten Linienmuster enthalten sind. Das kann einerseits auf der Bildung von Überstrukturen beruhen, eine Phasenseparation kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Auffallend in diesem Zusammenhang ist die grosse Schwankung des Winkel- und damit Abstandswertes (8.54° in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ zu 7.39° in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ 27 d).

Die Unterschiede und Ähnlichkeiten von Reflexintensitäten und Reflexlagen werden am wahrscheinlichsten auf Veränderungen der Kationen- und Wasserpositionen durch Veränderungen des Wassergehaltes zurückzuführen sein. Der massive Intensitätsunterschied des Reflexes bei 10.87° könnte auch auf Textureffekt beruhen.

Tabelle 8 gibt die Elementaranalyse des Produktes der obigen Synthese wieder. Die erhaltenen Werte bestätigen die erwartete Summenformel. Schwankungen mit vergleichbaren Absolutwerten bei Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurden ebenfalls bei der Bestimmung des Gehaltes in KSCN, welches als Edukt vorgelegt wurde, beobachtet (C: 0.977, N: 0.997, S: 0.997).

Tabelle 8 Elementaranalyse von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$

Element	K	V	C	H	N	S
ω_E [%]	16.72	10.90	10.28	2.16	11.98	27.43
ω_M [%]	16.52	10.82	10.11	2.04	12.09	27.32
ω_E/ω_M	0.99	0.99	0.98	0.94	1.01	1.00
Atomverhältnis n/V	1.99	:= 1	3.96	9.53	4.06	4.01

Der H-Gehalt weicht naturgemäss stärker vom Sollwert ab aufgrund seiner geringeren Masse und des dadurch grösseren Messfehlers. Eine signifikante Abweichung liegt jedoch nicht vor.

Auf die direkte Bestimmung des Sauerstoff- resp. Wassergehaltes wurde einerseits wegen der Übereinstimmung der anderen erhaltenen Messwerte sowie wegen der Schwierigkeit, die chemisch verschiedenen Sauerstoffanteile quantitativ nebeneinander zu bestimmen, verzichtet (siehe 7.6).

Das IR-Spektrum des Pentahydrates ist in Abbildung 13 dargestellt. Die auftretenden Banden wurden durch Vergleich mit Literaturwerten für bekannte Übergangsmetallthiocyanatkomplexe sowie mit der komplett dehydratisierten Form des $K_2VO(NCS)_4$ (Abbildung 15) soweit möglich zugeordnet. Die stärkste Absorption ist auf die V-O-Schwingung der Vanadylfunktion bei 959.90 cm^{-1} zurückführbar [163]. Die C-S-Bande bei 832.11 cm^{-1} [164] sowie die C-N-Bande bei 2082.02 cm^{-1} [165] liegen im Bereich für Isothiocyanate. Die sehr breite Bande zwischen etwa $3660 - 2700\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für das Kristallwasser. Der Vergleich mit der dehydratisierten Form zeigt, dass weiter noch die Banden bei 1606.41 und 764.70 cm^{-1} durch O-H-Schwingungen verursacht werden.

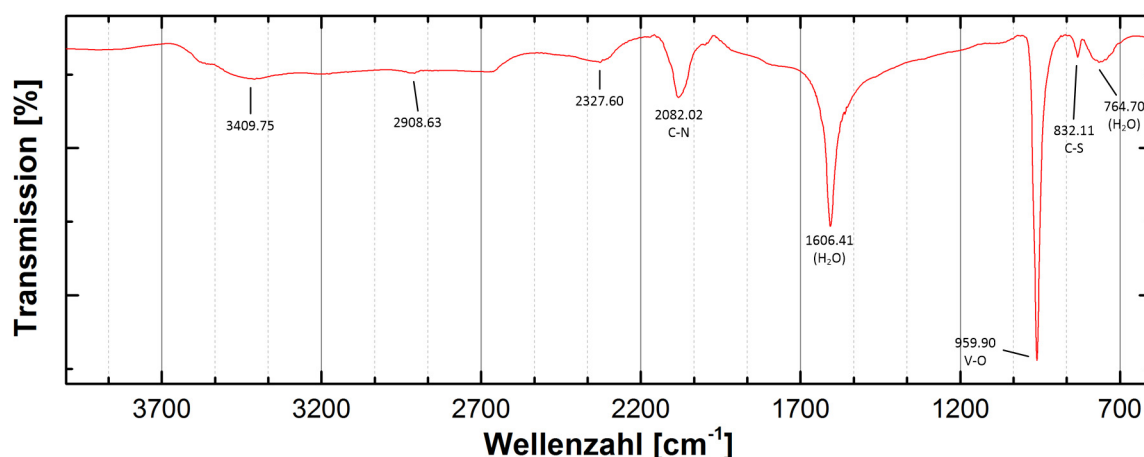


Abbildung 13 IR-Spektrum $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$

Die in Klammern angegebenen Werte für die Banden für (Kristall-)Wasser fehlen praktisch im Vergleich mit dem Spektrum der dehydratisierten Form (Abbildung 15).

Das Pentahydrat wurde nach Isolierung im Exsikkator bei 60 °C über P_2O_5 während 6 d komplett dehydratisiert. Der Vorgang wurde durch zweimaliges Mörsern der Probe im Handschuhkasten

unterstützt, da das Material während der Entwässerung zusammenbackte. Das erhaltene grau-violette Produkt wurde ebenfalls analog dem Pentahydrat charakterisiert.

Abbildung 14 zeigt die Pulverdiffraktogramme von $K_2VO(NCS)_4$ und dem Edukt der KVART-Synthese (siehe 4.2.2.1). Aus dem dehydratisierten Produkt konnten keine zur Strukturbestimmung geeigneten Einkristalle entnommen werden, weshalb das erhaltene Diffraktogramm lediglich als Fingerabdruck benutzt und nicht weiter interpretiert werden konnte. Freies KSCN konnte jedoch daran, im Rahmen der verfügbaren Genauigkeit ausgeschlossen werden.

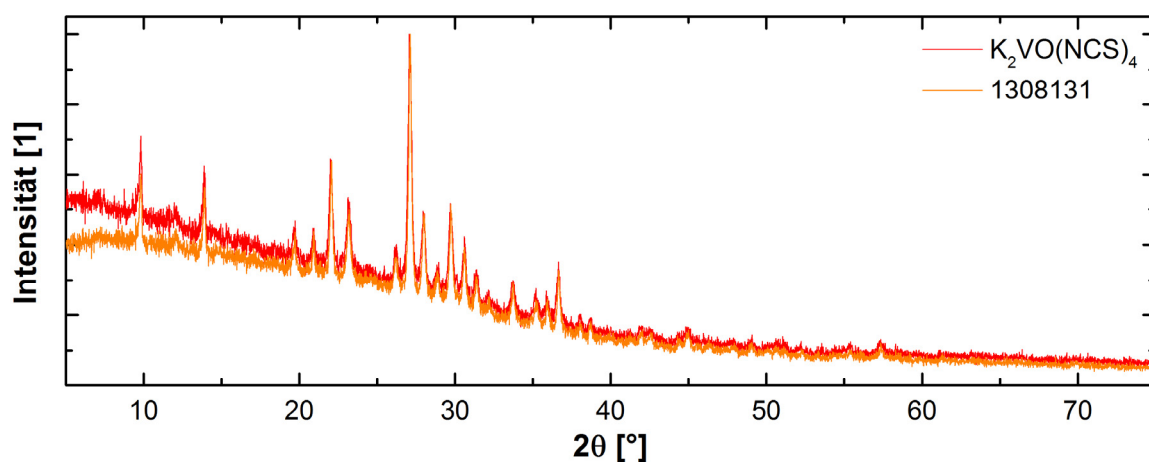


Abbildung 14 Diffraktogramm von $K_2VO(NCS)_4$ und dem Edukt der KVART-Synthese (1308131, siehe 4.2.2.1).

Die durch Elementanalytik bestimmten Werte sind in Tabelle 9 wiedergegeben. Kalium und Vanadium werden leicht erhöht gefunden, Kohlenstoff und Stickstoff leicht unter den Erwartungswerten (letztere wie beim Hydrat, Tabelle 8). Die Abweichungen liegen im Rahmen der Standardabweichung der Messung. Der gefunden H-Anteil zeigt eine geringe Menge Restwasser an, was auf nicht ganz vollständiges Trocknen hinweist.

Tabelle 9 Elementaranalyse von $K_2VO(NCS)_4$

Element	K	V	C	H	N	S
ω_E [%]	20.72	13.50	12.73	-	14.84	33.98
ω_M [%]	21.48	13.96	12.65	0.03	14.73	33.94
ω_E/ω_M	1.04	1.03	0.99	-	0.99	1.00
Atomverhältnis n/V	2.00	1.00	3.84	0.11	3.84	3.86

Das IR-Spektrum der dehydratisierten Verbindung (Abbildung 15) zeigt im Vergleich mit dem des Pentahydrates zusätzliche Banden, welche auf ein die Metallzentren verbrückendes Thiocyanat schließen lassen. So sind die schwachen Banden bei 748.77 cm^{-1} (im C-S-Bereich von Thiocyanaten liegend) und 978.54 cm^{-1} (C-N-Bindungsoberton in Thiocyanaten) [165, 166] nebst der C-S-Bande bei 832.00 cm^{-1} (praktisch unverändert gegenüber Pentahydrat) vorhanden. Dies erscheint im Kontext der gefundenen Strukturen für die Vanadylthiocyanate (siehe 3.1.3.2) passend, da bei vollständiger Dehydratisierung eine Koordinationsstelle am Vanadium frei wird und sich die neue Struktur durch Verbrückung der V-Zentren daran anpassen kann. Die beiden schwachen Intensitäten bei 1653.65 resp. 1616.08 cm^{-1} sind vermutlich durch im Csl des Presslings zurückgehaltenes Wasser

(geringfügige Rehydratisierung des Vanadylkomplexes) oder durch ungenügende Trocknung verursacht.

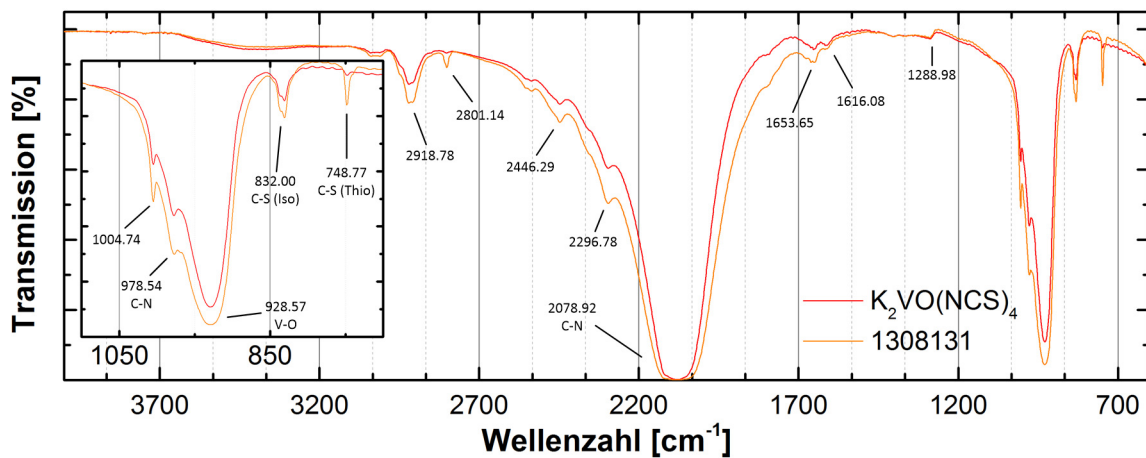


Abbildung 15 IR-Spektren von $K_2VO(NCS)_4$ und dem Edukt der KVART-Synthese (1308131, siehe 4.2.2.1). Die Wellenzahlen sind der Messung $K_2VO(NCS)_4$ entnommen, die Differenzen zwischen den Einzelmessungen liegen im Promillebereich. Der Bereich von $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ist vergrößert dargestellt, man erkennt deutlich die unterschiedliche Bandenstärke der C-S (Thiocyanat)-Bande bei 748.77 cm^{-1} . Weiter findet sich bei 2801.14 cm^{-1} eine weitere, im reinen Material nicht auftretende Bande. Die C-N-Bande bei 2078 cm^{-1} ist in Sättigung.

Für die Synthese von KVART (siehe 4.2.2.1) wurde ein wesentlich grösserer, analoger Ansatz ausgeführt. Die Startkonzentration des $VOSO_4$ war mit 4 mol/l wesentlich höher, der pH-Wert wurde ebenfalls mittels KOH auf 2 eingestellt. Das Produkt wurde aus seiner Ethylacetatlösung nach Abtrennung und Reinigung dieser durch Einengen im Rotationsverdampfer unter Grobvakuum ($p \geq 20 \text{ mbar}$) bei Raumtemperatur kristallisiert (schnelles Einengen bei verhältnismässig tiefen Temperaturen führte hier zu einer fraktionierten Verdampfung des Ethylacetates ohne grossen Wasserverlust). Das Produkt wurde wegen anhaftender Essigsäure direkt im Exsikkator unter oben genannten Bedingungen getrocknet und danach ebenfalls zur Reinigung erneut nach bereits beschriebenen Vorgehen umkristallisiert.

Das dabei erhaltene Produkt weicht jedoch von den oben beschriebenen Ergebnissen aus unbekanntem Gründen ab, weshalb hier ebenfalls die Analyseergebnisse angegeben und soweit möglich interpretiert werden.

Das Ausgangsmaterial für die Synthese von KVART stellt ein Gemisch der beiden gefundenen Phasen dar (Abbildung 16).

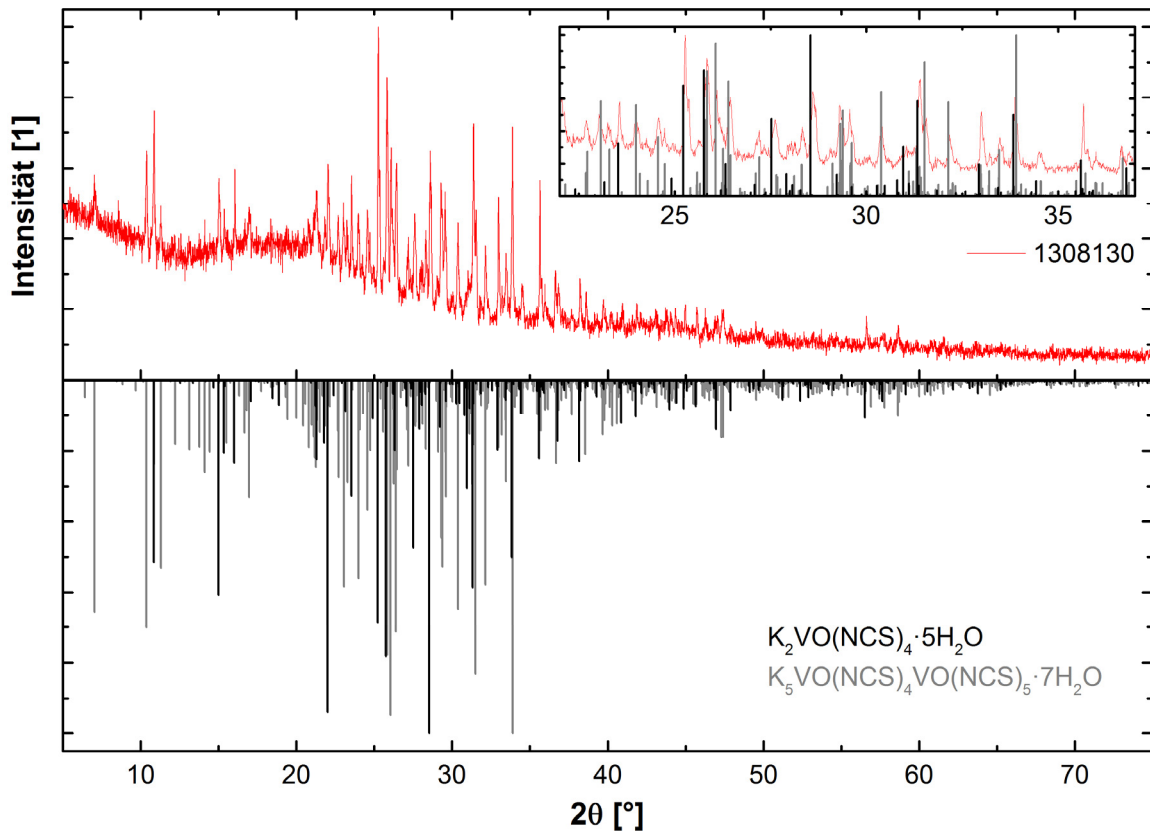


Abbildung 16 Diffraktogramm des hydratisierten Eduktes der KVART-Synthese

Die Kristallisation der beiden Phasen scheint dabei eine einfache Funktion der Konzentrationen in der Mutterlauge zu sein, da die ersten Kristallmassen aus der Lösung ausschliesslich aus $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ bestehen und erst bei scharfer Einengung des Lösungsmittels auch die höher thiocyanathaltige Phase kristallisiert. Eine Abtrennung durch Entfernung der an den Kristallen anhaftenden Mutterlauge ist nicht möglich, da in allen Flüssigkeiten, welche sich mit Wasser mischen auch die Kaliumoxothiocyanatovanadium(IV)-Verbindungen löslich sind. Bei kleineren Mengen konnte dies durch Trocknung zwischen Filterpapier erreicht werden.

Tabelle 10 gibt die Elementaranalysen des hydratisierten Eduktes der KVART-Synthese wieder. Die einzelnen Gehalte weichen deutlich von den Erwartungswerten ab.

Tabelle 10 Elementaranalyse des hydratisiertes Eduktes der KVART-Synthese

Element	K	V	C	H	N	S	Summe	O ¹⁾	H ₂ O ²⁾
ω_E [%]	16.72	10.90	10.28	2.16	11.98	27.43		20.53	16.22
ω_M [%]	18.29	10.64	10.57	1.82	12.42	28.27	82.00	18.00	18.94
ω_M / ω_E	1.09	0.98	1.03	0.84	1.04	1.03		0.88	1.17
Atomverhältnis n/V	2.24	:= 1	4.21	8.62	4.24	4.22		5.39	5.03

¹⁾ Die Sauerstoffanteile wurden nicht direkt bestimmt sondern als Differenz der Messwerte auf 100 % berechnet ²⁾ Der Wassergehalt wurde aus diesem O-Wert mit dem gemessenen Wert verglichen

Aus den über die Messwerte berechneten Atomverhältnissen erhält man Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in einem 1:1:1-Verhältnis, in Einklang mit dem erwarteten Thiocyanatanion. Nach Abzug der Mengen für die erwartete Verbindung $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ bleibt ein äquimolares

Restmengenverhältnis übrig (≈ 0.23 für Kalium, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff, entsprechend 1:1:1:1 für alle Komponenten). Dies zeigt die zusätzliche Bindung von KSCN in der ursprünglichen Verbindung an. Die Differenz der Analysewerte auf 100 % wird dem Vanadylsauerstoff sowie dem Kristallwasser zugeschlagen. Über den gemessenen Wasserstoffgehalt lässt sich dann der Wasseranteil ermitteln, wobei für den Vanadylrest ein O/V-Verhältnis von 1.08 erhalten wird. Damit lässt sich für das Vanadium in den Produkten eine mittlere Oxidationsstufe von 4.14 (erwartet: 4) errechnen, was auf Messfehler und auf Verunreinigungen mit V(IV)-Verbindungen zurückgeführt werden kann. Aufgrund der Kenntnis der beiden Hauptphasen können über die Elementverhältnisse deren Anteile zu 54 % $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 46 % $\text{K}_5\text{VO}(\text{NCS})_4\text{VO}(\text{NCS})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden.

Das IR-Spektrum (Abbildung 17) zeigt zwei verschiedene V-O-Banden an. Die Zuordnung dieser zu den einzelnen Phasen ist ohne Referenzspektren nicht zweifelsfrei möglich, da sich insgesamt drei kristallchemisch unterschiedliche Vanadylumgebungen in den beiden Phasen finden (siehe 3.1.3.2).

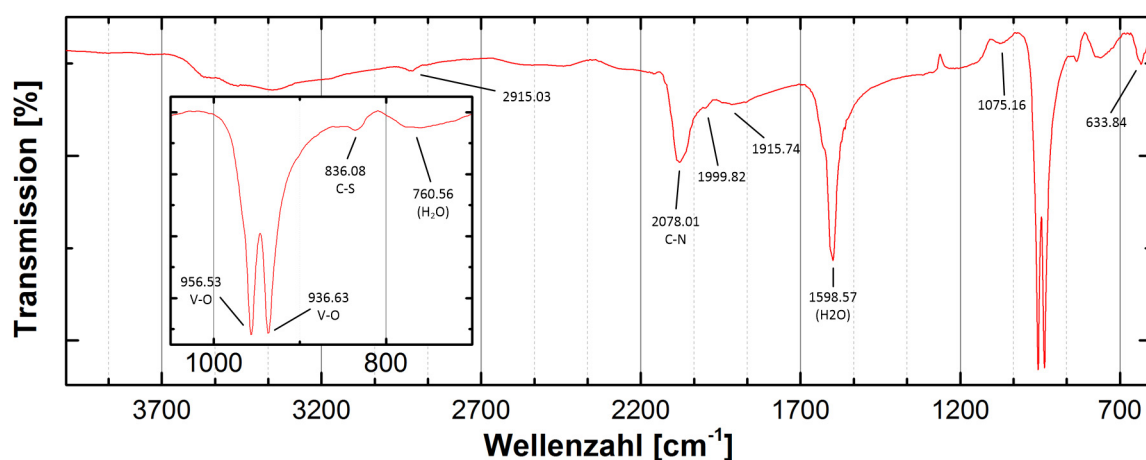


Abbildung 17 IR-Spektrum des hydratisierten Eduktes der KVART-Synthese.

Die zugeordneten Banden in Klammern fehlen im Vergleich mit dem Spektrum der dehydratisierten Form (Abbildung 15).

Das zusätzlich gebundene KSCN stört die geplante weitere Reaktion in der IAEA nicht, da es einerseits als Nebenprodukt freigesetzt wird (siehe 4.1) und andererseits die Massendifferenz bei Vanadium gegenüber dem Erwartungswert nur geringfügig anders ausfällt.

Das Diffraktogramm des dehydratisierten Materials (Abbildung 14) zeigt keinen erkennbaren Unterschied zum phasenreinen $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4$.

Aufgrund des oben bestimmten Phasengemenges wurde als Berechnungsgrundlage für die Erwartungswerte der Elementaranalyse (Tabelle 11) das Verhältnis der Wasser-freien Phasen angenommen.

Tabelle 11 Elementaranalyse des Eduktes der KVART-Synthese

Element	K ³⁾	V ³⁾	C	H	N	S	Summe	O ²⁾
ω_E [%] ¹⁾	22.18	12.48	12.70	-	14.81	33.91		3.92
ω_M [%]	22.68 ± 1.22 (?)	13.41 ± 0.74 (?)	12.67	0.01	14.61	33.87	97.24	2.76
ω_M / ω_E	1.02	1.07	1.00	-	0.99	1.00		0.70
Atomverhältnis n/V	2.20	:= 1	4.01	0.04	3.96	4.01		0.66

¹⁾ Die Berechnungsgrundlage ist das aus der Elementaranalyse der hydratisierten Verbindungen ermittelte Verhältnis der zwei Phasen ²⁾ Die Sauerstoffwerte sind als Differenz der gemessene Werte auf 100 % berechnet ³⁾ Die erheblichen Abweichungen bei beiden Metallgehalten können auf Messfehlern beruhen; andere Gründe sind aber auch nicht auszuschliessen, wie z.B. eine V(V)-Verunreinigung

Die Gehalte der Nichtmetalle stimmen mit den Erwartungswerten überein und belegen die vollständige Dehydratisierung. Der K- und V-Gehalt liegen jedoch über dem Erwartungswert, bei Kalium nur wenig. Aus der Summe der bestimmten Werte folgt ein deutlich kleinerer O-Gehalt. Eine Konsequenz wäre, dass die Probe sowohl (nebst Wasser) Thiocyanat als auch Sauerstoff abgegeben hat, was bei gleichbleibendem K/V-Verhältnis die partielle Reduktion von Vanadium bedeutet (errechnete Oxidationsstufe: 3.06). Mit den bestehenden Daten kann dies nicht ausgeschlossen werden.

Das IR-Spektrum des Eduktes der KVART-Synthese (Abbildung 15) zeigt erwartungsgemäss hohe Ähnlichkeit mit dem phasenreinen $K_2VO(NCS)_4$. Auffallend sind einzig die beiden Banden bei 748.77 cm^{-1} (C-S-Bande in Thiocyanaten, die bei beiden vorhanden aber im Phasengemisch wesentlich stärker ausgeprägt ist) und die zusätzliche Bande bei 2801.14 cm^{-1} .

3.1.3.2 Strukturbestimmung

3.1.3.2.1 $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$

Blaue bis violette, durchscheinende Kristalle der Zielverbindung in Form mehrerer mm-grosser rhombischer Prismen können aus einer Reihe von Lösungsmitteln erhalten werden. Um Fehlordnung möglichst minimal zu halten, wurden grössere Kristalle aus wässriger Lösung langsam über $\approx 48\text{ h}$ an Luft kristallisiert. Wegen der anfallenden Grösse der Kristalle wurde für die Einkristalldiffraktometrie nur ein Fragment aus dem Inneren des Kristalls verwendet.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Struktur finden sich in Tabelle 12 – Tabelle 18.

$K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Das komplexe Strukturmodell wurde mittels direkter Methoden mit ShelXS-2013 bestimmt, mit ShelXL verfeinert und im Anschluss eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan) durchgeführt. Die Kristallstruktur ist fehlgeordnet (Abbildung 18, Abbildung 19). Die Lage des Vanadiums zeigt eine Orientierungsfehlordnung auf zwei äquivalente Positionen. Für die Verfeinerung wurde die V-Position daher als zweiteilige Splitlage mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 fixiert. Die an Vanadium gebundenen O-Atome zeigten eine kurze Bindung entsprechend einer Vanadylfunktion und eine lange für koordinativ gebundenes Wasser an. Nach isotroper Verfeinerung der beiden O-Positionen waren die gefundenen Abstände mit 1.457 und 1.473 \AA für $V-O_{\text{Vanadyl}}$ (Lit.: $1.548 - 1.557\text{ \AA}$ [167]) sowie 2.394 und 2.378 \AA für $V-O_{\text{Wasser}}$ (Lit.: 2.315 \AA [167]) kürzer bzw. länger als in der Literatur

angegeben. Eine Beschreibung der beiden O-Positionen durch jeweils zwei Splitlagen brachte keine wesentliche Verbesserung. Die V-Splitpositionen liessen sich auf einen kürzeren Abstand zueinander nur mit deutlicher Verschlechterung des R-Wertes zwingen. Dies legte eine anisotrope Abstandskorrektur der V-O-Abstände nahe, welche durch die geometrische Einschränkung der V-O_{Vanadyl} bzw. V-O_{Wasser} Abstände zwischen den V- und O-Splitpositionen O1/1A und O2/2A erreicht wurde. Die so erhaltenen Abstände sind mit den Literaturwerten im Einklang. Die C-, N- und S-Positionen der Thiocyanatliganden wurden jeweils als zwei Splitpositionen einer Atomlage mit der Gesamtbesetzung 1 verfeinert. Die Auslenkungsparameter der Splitpositionen für eine Lage wurden dabei gleichgesetzt verfeinert. Aufgrund des geringen Abstandes zwischen den N- und C-Splitpositionen untereinander wurde auf eine anisotrope Beschreibung verzichtet. Die K- und Kristallwasser-Positionen liessen sich, wenn auch bisher nicht vollständig, in Abhängigkeit der Orientierung des Anionenkomplexes einzelnen Splitlagen zuordnen und anisotrop verfeinern. Es zeigte sich, dass der Verteilung der K- und Kristallwasser-Positionen mindestens eine weitere Fehlordnung überlagert ist.

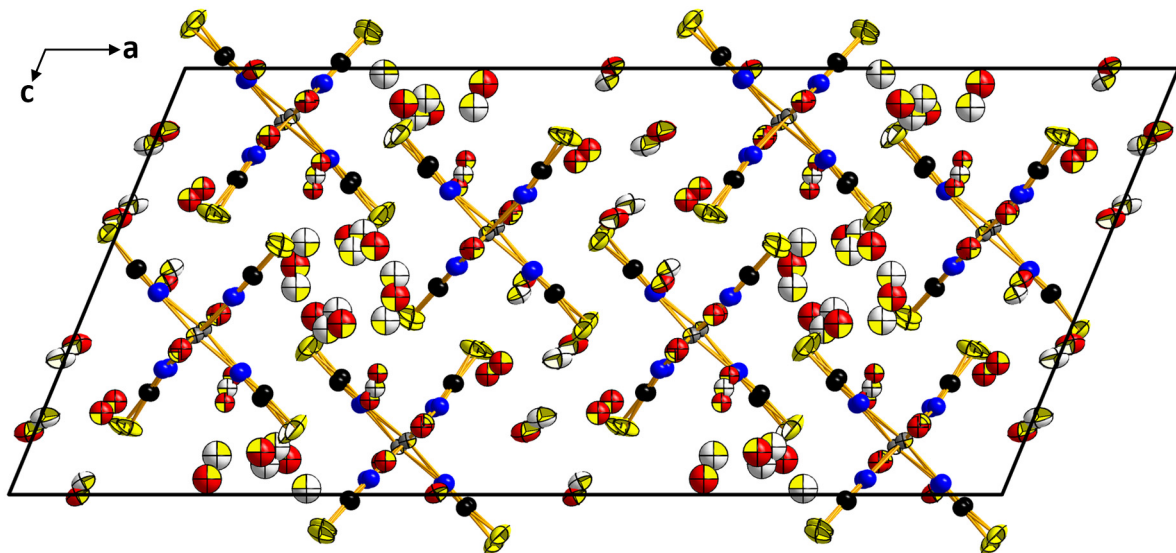


Abbildung 18 Elementarzelle von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ in [001]-Projektion

Die weiss dargestellten Ellipsoide sind die K- resp. Wassersplit-Positionen. Die einzelnen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die V-Koordinationssphäre ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

Die aus der Strukturbestimmung erhaltene Stöchiometrie entspricht recht gut der Elementaranalyse. Die grösste Abweichung findet man für den Wassergehalt, wobei möglicherweise mit einer detaillierten Zuordnung der fehlgeordneten K- und Kristallwasser-Positionen eine weitere Annäherung an die analytischen Werte erreicht werden kann.

Tabelle 12 Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ ¹⁾

Zusammensetzung ²⁾	$K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$
Molmasse [g/mol]	467.54
Kristallgrösse [mm]	0.2 x 0.06 x 0.06
Kristallform	unregelmässiges Kristallfragment
Farbe	violett, transparent
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 35.188(8)
	b = 6.7525(15), β = 112.523(5)
	c = 16.309(4)
Zellvolumen [Å ³]	3579.5(14)
Formeleinheiten/Zelle	8
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.735
μ [mm ⁻¹]	1.509
Datensammlung	Bruker AXS smart APEX CCD 1K area detector
Monochromator, Wellenlänge	Graphite, MoK α = 0.71073 Å
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	10
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	7.9
Detektorabstand [mm]	44.91
Thetabereich	1.253° < θ < 22.933°
hkl-Bereich	-38 ≤ h ≤ 38; -7 ≤ k ≤ 7; -17 ≤ l ≤ 17
Anz. Gemessener Reflexe	12111
Anz. Unabhängiger Reflexe	2469 [R _{int} = 0.0483, R _{sigma} = 0.0365]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	1822
Strukturbestimmung	Direkte Methoden
Verfeinerung	ShelXL (2013), kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	SADABS (multi-scan)
Anz. Parameter	205 (2 Einschränkungen)
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	0.60/-0.42
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	R ₁ = 0.0647, wR ₂ = 0.1939
R-Werte für sämtliche Reflexe	R ₁ = 0.0793, wR ₂ = 0.2085
GOOF für sämtliche Reflexe	1.113

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben ²⁾ Die angegebene Zusammensetzung resultiert aus der Elementanalyse (siehe 3.1.3.1), die aus der Strukturbestimmung berechneten Werte weichen davon stark ab

Tabelle 13 Atomkoordinaten, isotrope oder äquivalente Auslenkungsparameter [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Besetzungsfaktor (< 1)
V1	0.3726(1)	0.8136(3)	0.3879(2)	0.0375(5)	0.5
V1A	0.3788(1)	0.6887(3)	0.3733(2)	0.0382(5)	0.5
K1	0.4300(2)	0.2669(6)	0.5296(2)	0.0630(9)	0.5
K1A	0.4955(2)	0.2412(5)	0.6810(2)	0.0916(11)	0.5
K2	0.3243(2)	0.2487(9)	0.2493(3)	0.0488(10)*	0.25
K3	0.6933(3)	0.0935(15)	0.4085(8)	0.108(3)*	0.194(2)
K4	0.7028(4)	0.0406(19)	0.5137(9)	0.1079(17)*	0.156(4)
K5	0.7547(4)	0.242(2)	0.5712(12)	0.1079(17)*	0.184(7)
K6	0.7514(4)	0.2375(18)	0.6117(10)	0.1079(17)*	0.205(7)
O1	0.3652(5)	0.012(2)	0.4211(11)	0.058(4)*	0.5
O1A	0.3871(4)	0.4880(17)	0.3419(9)	0.058(4)*	0.5
O2	0.3885(4)	0.5202(18)	0.3345(9)	0.056(4)*	0.5
O2A	0.3624(5)	0.989(2)	0.4247(11)	0.056(4)*	0.5
O3	0.4299(5)	0.257(2)	0.4967(7)	0.0630(9)	0.5
O4	0.5057(4)	0.1850(18)	0.6474(7)	0.0916(11)	0.5
O5	0.4318(3)	0.5478(13)	0.2181(6)	0.071(3)*	0.5
O6	0.4408(3)	0.5475(13)	0.1915(6)	0.071(3)*	0.5
O7	0.3240(5)	0.252(2)	0.2785(10)	0.0488(10)*	0.25
O8	0.6932(4)	0.0439(17)	0.4636(11)	0.1079(17)*	0.5
O9	0.3208(2)	0.2418(11)	0.2158(5)	0.0488(10)*	0.5
O10	0.7349(7)	0.160(4)	0.5828(17)	0.1079(17)*	0.25
O11	0.7639(7)	0.349(4)	0.5990(16)	0.1079(17)*	0.25
N1	0.3921(3)	0.9356(12)	0.2972(6)	0.0458(14)*	0.5
N1A	0.3972(3)	0.8657(12)	0.2933(6)	0.0458(14)*	0.5
N2	0.4326(3)	0.7886(13)	0.4761(6)	0.0474(15)*	0.5
N2A	0.4348(3)	0.7208(13)	0.4735(6)	0.0474(15)*	0.5
N3	0.3542(3)	0.6295(13)	0.4653(7)	0.0455(14)*	0.5
N3A	0.3576(3)	0.5708(13)	0.4627(7)	0.0455(14)*	0.5
N4	0.3163(3)	0.7829(12)	0.2882(6)	0.0461(15)*	0.5
N4A	0.3191(3)	0.7157(12)	0.2850(6)	0.0461(15)*	0.5
C1	0.3997(5)	0.993(2)	0.2391(11)	0.0431(16)*	0.5
C1A	0.4030(5)	0.956(2)	0.2396(11)	0.0431(16)*	0.5
C2	0.4644(6)	0.740(3)	0.5313(13)	0.0409(16)*	0.5
C2A	0.4668(6)	0.763(3)	0.5260(13)	0.0409(16)*	0.5

C3	0.3474(7)	0.533(3)	0.5157(16)	0.0434(16)*	0.5
C3A	0.3442(6)	0.510(3)	0.5116(16)	0.0434(16)*	0.5
C4	0.2848(6)	0.752(3)	0.2369(12)	0.0446(17)*	0.5
C4A	0.2864(6)	0.769(3)	0.2261(12)	0.0446(17)*	0.5
S1	0.4151(11)	0.083(7)	0.161(3)	0.064(4)	0.5
S1A	0.4068(11)	0.069(7)	0.159(3)	0.064(4)	0.5
S2	0.5113(2)	0.6946(7)	0.5953(4)	0.0745(11)	0.5
S2A	0.5091(3)	0.7836(7)	0.6142(4)	0.0745(11)	0.5
S3	0.3310(14)	0.404(6)	0.593(2)	0.071(3)	0.5
S3A	0.3305(14)	0.426(6)	0.578(2)	0.071(3)	0.5
S4	0.2389(4)	0.7466(17)	0.1571(11)	0.090(2)	0.5
S4A	0.2443(4)	0.8152(17)	0.1493(12)	0.090(2)	0.5

¹⁾ Die Wyckofflage sämtlicher Atome ist 8f

Tabelle 14 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
V1	0.0334(9)	0.0428(11)	0.0330(9)	-0.0005(8)	0.0089(7)	0.0021(8)
V1A	0.0371(10)	0.0430(11)	0.0316(9)	0.0003(8)	0.0099(7)	0.0001(8)
K1	0.0632(13)	0.0591(13)	0.056(2)	0.0009(9)	0.010(2)	0.005(2)
K1A	0.098(2)	0.097(2)	0.062(2)	-0.0139(17)	0.0114(16)	-0.0099(16)
O3	0.0632(13)	0.0591(13)	0.056(2)	0.0009(9)	0.010(2)	0.005(2)
O4	0.098(2)	0.097(2)	0.062(2)	-0.0139(17)	0.0114(16)	-0.0099(16)
S1	0.099(11)	0.053(5)	0.0533(18)	-0.018(6)	0.043(6)	0.003(2)
S1A	0.099(11)	0.053(5)	0.0533(18)	-0.018(6)	0.043(6)	0.003(2)
S2	0.0445(12)	0.094(4)	0.064(2)	0.009(2)	-0.0024(13)	-0.006(2)
S2A	0.0445(12)	0.094(4)	0.064(2)	0.009(2)	-0.0024(13)	-0.006(2)
S3	0.1033(15)	0.070(7)	0.052(8)	-0.008(4)	0.043(6)	0.025(5)
S3A	0.1033(15)	0.070(7)	0.052(8)	-0.008(4)	0.043(6)	0.025(5)
S4	0.043(3)	0.109(7)	0.090(3)	0.001(4)	-0.006(2)	0.014(5)
S4A	0.043(3)	0.109(7)	0.090(3)	0.001(4)	-0.006(2)	0.014(5)

Tabelle 15 Interatomare Abstände der Atome des Anionenkomplexes [Å] von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ (Standardabweichungen)
(Abbildung 19) ¹⁾

Orientierung 1			Orientierung 2			
Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	
V1	O1	1.508(1)	V1A	O1A	1.516(1)	
	N1	2.028(1)		N2A	2.032(1)	
	N2	2.054(1)		N3A	2.037(1)	
	N3	2.045(1)		N1A	2.048(1)	
	N4	2.036(1)		N4A	2.051(1)	
	O2	2.316(1)		O2A	2.352(1)	
O1	V1	1.508(1)	O1A	V1A	1.516(1)	
	O3	2.700(1)		O7	2.604(1)	
	O7	2.749(1)		K2	2.687(1)	
	K1	2.864(1)		O3	2.855(1)	
	K4	2.985(1)		O9	2.959(1)	
	K2	3.063(1)		O5	3.022(1)	
	O8	3.294(1)		K1	3.215(1)	
O2	V1	2.316(1)	O2A	V1A	2.352(1)	
	O7	2.768(1)		K4	2.841(1)	
	K2	2.825(1)		O3	2.855(1)	
	O5	2.860(1)		O7	2.864(1)	
	O3	3.053(1)		K1	2.997(1)	
	O9	3.068(1)		O8	3.151(1)	
	K1	3.409(1)		K2	3.180(1)	
N1	C1	1.146(1)	N1A	C1A	1.149(1)	
	V1	2.029(1)		V1A	2.048(1)	
	K2	3.056(1)		O5	2.955(1)	
	O9	3.126(1)		O4	3.193(1)	
	O7	3.139(1)		O6	3.417(1)	
	O5	3.442(1)		N2A	C2A	1.157(1)
	O4	3.454(1)		V1A	2.032(1)	
N2	C2	1.183(1)	N2A	O3	3.166(1)	
	V1	2.055(1)		K1	3.222(1)	
	O1	2.662(1)		O4	3.439(1)	
	O2	2.877(1)		N3A	C3A	1.149(1)
	K1	3.356(2)		V1A	2.037(1)	
N3	C3	1.145(1)	N3A	K1	3.124(1)	

	V1	2.045(1)		O3	3.190(1)
	K4	3.103(1)		K4	3.490(1)
	O8	3.237(1)	N4A	C4A	1.238(1)
	O10	3.256(1)		V1A	2.051(1)
	K1	3.473(1)		O7	3.137(1)
N4	C4	1.123(1)		K2	3.224(1)
	V1	2.036(1)		O9	3.401(1)
	K2	3.243(1)		O10	3.480(1)
	O10	3.276(1)	C1A	N1A	1.149(1)
	O9	3.342(1)		S1A	1.572(1)
	K6	3.367(1)		O5	3.005(1)
C1	N1	1.146(1)		O4	3.179(1)
	S1	1.680(1)		O6	3.287(1)
	O9	3.141(1)		O9	3.371(1)
	K2	3.223(1)		K3	3.450(1)
	O5	3.273(1)		K2	3.452(1)
	K3	3.306(1)	C2A	N2A	1.157(1)
	O4	3.352(1)		S2A	1.634(1)
	O7	3.449(1)		V1A	3.180(1)
C2	N2	1.184(1)		O4	3.340(1)
	S2	1.609(1)		O4	3.443(1)
	K1	3.410(1)	C3A	N3A	1.149(1)
	O3	3.447(1)		S3A	1.452(1)
	O4	3.495(1)		V1A	3.185(1)
C3	N3	1.145(1)		K1	3.349(7)
	S3	1.795(1)		O8	3.375(1)
	O8	3.269(1)		K4	3.406(1)
	K4	3.315(1)		O10	3.437(1)
	K1	3.350(1)		K3	3.455(1)
	K3	3.361(1)	C4A	N4A	1.238(1)
	O10	3.422(1)		S4A	1.560(1)
	O6	3.477(1)		O11	3.213(1)
S1	C1	1.680(1)		K3	3.366(1)
	O6	3.248(1)		K6	3.385(1)
	O5	3.261(1)		O9	3.441(1)
	K1	3.364(1)		K2	3.467(1)
S2	C2	1.609(1)	S1A	C1A	1.572(1)

	O3	3.002(1)		K3	3.269(1)
	O5	3.360(1)		O8	3.318(1)
	K1	3.420(1)		O5	3.395(1)
	O4	3.443(1)		K1	3.398(1)
S3	C3	1.795(1)		O6	3.418(1)
	O8	3.178(1)	S2A	C2A	1.634(1)
	O9	3.232(1)		O4	2.776(1)
	O5	3.365(1)		O3	3.304(1)
	K5	3.438(1)		K1A	3.371(1)
	K4	3.440(1)	S3A	C3A	1.452(1)
	K3	3.462(1)		O8	3.284(1)
	K3	3.500(1)		O9	3.289(1)
S4	C4	1.642(1)		K3	3.381(1)
	O7	2.790(1)		K5	3.385(1)
	K4	2.927(1)		O5	3.424(1)
	O10	2.983(1)		K4	3.490(1)
	O11	3.127(1)	S4A	C4A	1.560(1)
	K2	3.144(1)		O11	2.594(1)
	K6	3.417(1)		O7	3.085(1)
	O9	3.472(1)		K6	3.111(1)
				K4	3.213(1)
				K3	3.289(1)
				K5	3.327(1)
				O10	3.363(1)
				K2	3.441(1)

¹⁾ Berücksichtigt sind Abstände zwischen V, C, N und S $\leq 2.1 \text{ \AA}$, zwischen V-C-N-S und O1, O2 $> 2.4 \text{ \AA}$. Die obere Abstandsgrenze wurde für X-O, X-S und X-K mit $\leq 3.5 \text{ \AA}$ gewählt.

Tabelle 16 Interatomare Abstände für die Kaliumpositionen [Å] von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ (Standardabweichungen)¹⁾

Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2
K1	K1A	2.662(1)	K4	K5	2.178(1)
	O4	2.677(1)		K6	2.269(1)
	O6	2.814(1)		O11	2.641(1)
	O1	2.864(1)		K5	2.813(1)
	O2A	2.997(1)		O2A	2.841(1)
	N3A	3.124(1)		S4	2.927(1)
	O1A	3.215(1)		O11	2.932(1)
	N2A	3.222(1)		O1	2.985(1)
	O5	3.297(1)		N3	3.103(1)
	C3A	3.349(1)		S4A	3.213(1)
	C3	3.350(1)		C3	3.315(1)
	N2	3.356(1)		K6	3.400(1)
	S1	3.364(1)		C3A	3.406(1)
	S1A	3.398(1)		S3	3.440(1)
	O2	3.409(1)		N3A	3.489(1)
	C2	3.410(1)		S3A	3.490(1)
	S2	3.420(1)	K5	K3	2.058(1)
	N3	3.473(1)		K4	2.178(1)
K2	K3	2.624(1)		K5	2.221(1)
	O11	2.637(1)		O8	2.566(1)
	O1A	2.687(1)		O8	2.576(1)
	K6	2.687(1)		O9	2.606(1)
	O2	2.825(1)		O11	2.668(1)
	K5	2.999(1)		O10	2.754(1)
	N1	3.056(1)		K4	2.813(1)
	O1	3.063(1)		K3	2.883(1)
	S4	3.144(1)		K6	2.911(1)
	O2A	3.180(1)		K2	2.999(1)
	C1	3.223(1)		O7	3.325(1)
	N4A	3.224(1)		S4A	3.327(1)
	N4	3.243(1)		S3A	3.385(1)
	O10	3.332(1)		S3	3.438(1)
	S4A	3.441(1)	K6	K4	2.269(1)
	C1A	3.452(1)		K3	2.386(1)
	C4A	3.467(1)		O9	2.387(1)

K3	K5	2.058(1)		K2	2.687(1)
	O9	2.143(1)		O8	2.819(1)
	K6	2.386(1)		K5	2.911(1)
	K2	2.624(1)		O7	2.934(1)
	O10	2.690(1)		O8	3.054(1)
	K5	2.883(1)		S4A	3.111(1)
	O10	2.982(1)		C4	3.185(1)
	O7	3.066(1)		K3	3.303(1)
	S1A	3.269(1)		O11	3.320(1)
	S4A	3.289(1)		N4	3.367(1)
	K6	3.303(1)		C4A	3.385(1)
	C1	3.306(1)		K4	3.400(1)
	C3	3.361(1)		S4	3.417(1)
	C4A	3.366(1)		O10	3.455(1)
	S3A	3.381(1)			
	C1A	3.450(1)			
	C3A	3.455(1)			
	S3	3.462(1)			
	S3	3.450(1)			

¹⁾ Die obere Abstandsgrenze wurde mit 3.5 Å gewählt.

Tabelle 17 Interatomare Abstände für die Kristallwasserpositionen [Å] von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ (Standardabweichungen) ¹⁾

Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2
O3	O1	2.698(1)	O8	O10	2.089(1)
	O2A	2.855(1)		O11	2.244(1)
	O1A	2.855(1)		K5	2.566(1)
	O4	2.893(1)		K5	2.576(1)
	S2	3.002(1)		K6	2.819(1)
	K1A	3.012(1)		K6	3.054(1)
	O2	3.053(1)		O9	3.080(1)
	N2A	3.166(1)		O2A	3.151(1)
	N2	3.188(1)		S3	3.177(1)
	N3A	3.190(1)		N3	3.237(1)
	S2A	3.304(1)		C3	3.269(1)
	O6	3.324(1)		S3A	3.284(1)
	C2	3.447(1)		O1	3.294(1)
O4	K1	2.677(1)		S1A	3.318(1)
	S2A	2.776(1)		O11	3.331(1)
	K1A	2.841(1)		C3A	3.375(1)
	O3	2.893(1)	O9	K3	2.143(1)
	O5	3.035(1)		O11	2.257(1)
	O6	3.151(1)		K6	2.387(1)
	C1A	3.179(1)		K5	2.606(1)
	N1A	3.193(1)		O1A	2.959(1)
	O6	3.203(1)		O10	3.043(1)
	C2A	3.340(1)		O2	3.068(1)
	C1	3.352(1)		O8	3.080(1)
	N2A	3.439(1)		N1	3.126(1)
	S2	3.443(1)		C1	3.141(1)
	C2A	3.443(1)		S3	3.232(1)
	N1	3.454(1)		S3A	3.289(1)
	N2	3.487(1)		N4	3.342(1)
	C2	3.495(1)		C1A	3.371(1)
O5	K1A	2.837(1)		N4A	3.401(1)
	O2	2.860(1)		C4A	3.441(1)
	K1A	2.911(1)		O1	3.470(1)
	N1A	2.955(1)		S4	3.472(1)
	C1A	3.005(1)	O10	O8	2.089(1)

	O1A	3.022(1)		K3	2.690(1)
	O4	3.035(1)		K5	2.754(1)
	S1	3.261(1)		K3	2.982(1)
	C1	3.273(1)		O11	2.983(1)
	K1	3.297(1)		S4	2.983(1)
	S2	3.359(1)		O9	3.043(1)
	S3	3.365(1)		N3	3.256(1)
	S1A	3.395(1)		N4	3.276(1)
	S3A	3.424(1)		C4	3.325(1)
	N1	3.442(1)		K2	3.332(1)
O6	K1A	2.456(1)		S4A	3.363(1)
	K1A	2.794(1)		C3	3.422(1)
	K1	2.814(1)		C3A	3.437(1)
	O4	3.151(1)		K6	3.455(1)
	O4	3.203(1)		O10	3.477(1)
	S1	3.248(1)		N4A	3.480(1)
	C1A	3.287(1)	O11	O8	2.244(1)
	O3	3.324(1)		O9	2.257(1)
	N1A	3.417(1)		S4A	2.594(1)
	S1A	3.418(1)		K2	2.640(1)
	C3	3.477(1)		K4	2.641(1)
	O2	3.486(1)		K5	2.668(1)
O7	O1A	2.604(1)		K4	2.932(1)
	O1	2.749(1)		O7	2.960(1)
	O2	2.769(1)		O10	2.983(1)
	S4	2.789(1)		S4	3.127(1)
	O2A	2.864(1)		C4A	3.213(1)
	K6	2.934(1)		O11	3.279(1)
	O11	2.960(1)		K6	3.320(1)
	K3	3.066(1)		O8	3.331(1)
	S4A	3.085(1)		C4	3.406(1)
	N4A	3.137(1)			
	N1	3.139(1)			
	N4	3.191(1)			
	K5	3.325(1)			
	C1	3.449(1)			

¹⁾ Die obere Abstandsgrenze wurde mit 3.5 Å gewählt.

Tabelle 18 Ausgewählte Bindungswinkel [°] innerhalb des Anionenkomplexes von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$
(Standardabweichungen)

Orientierung 1				Orientierung 2			
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel
O1	V1	O2	175.27(2)	O1A	V1A	O2A	175.98(1)
		N1	93.10(1)			N1A	99.09(1)
		N2	95.47(2)			N2A	96.58(2)
		N3	100.38(1)			N3A	93.64(2)
		N4	97.31(1)			N4A	96.89(2)
N1	C1	S1	174.8(2)	N1A	C1A	S1A	173.97(2)
N2	C2	S2	169.37(2)	N2A	C2A	S2A	175.26(3)
N3	C3	S3	172.27(3)	N3A	C3A	S3A	175.26(2)
N4	C4	S4	170.17(3)	N4A	C4A	S4A	174.44(3)

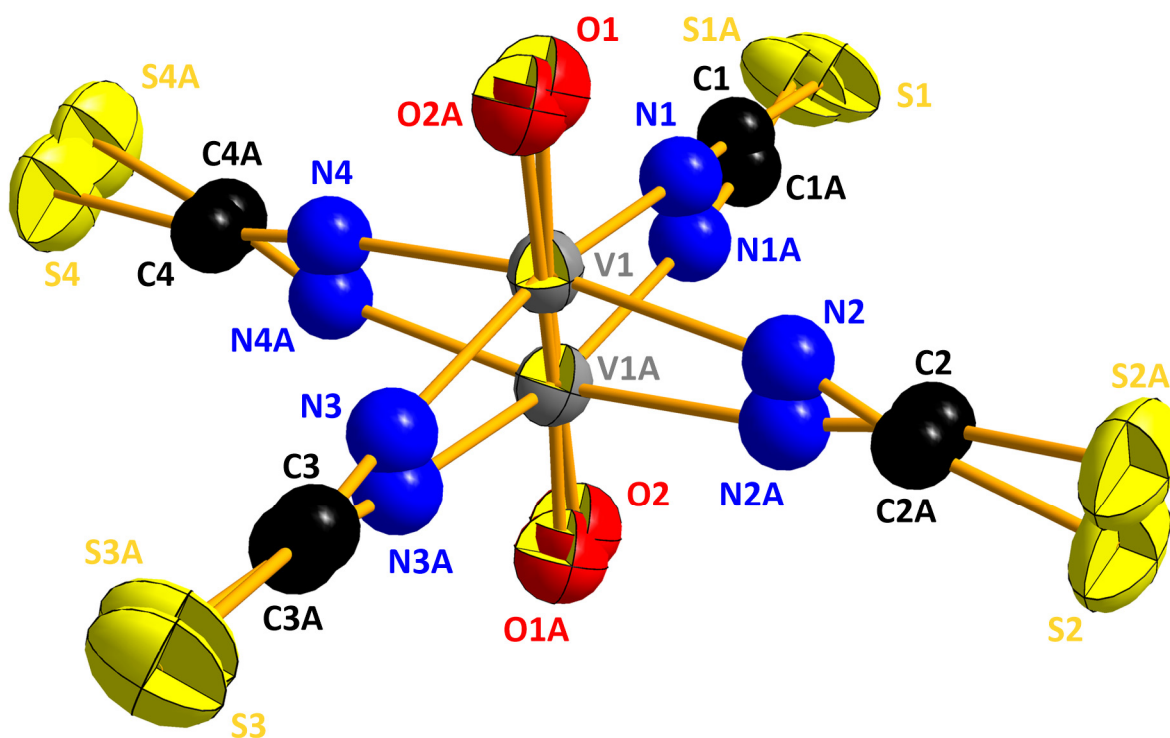


Abbildung 19 Darstellung des Anions in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$. Die bestimmte Struktur stellt eine Superposition von zwei Orientierungen des Anionenkomplexes dar; die Atomlagen mit der Bezeichnung „A“ gehören zu einer Orientierung. Die O-, N- und C-Positionen sind isotrop verfeinert. Die einzelnen Splitatompositionen einer Lage sind in der Besetzung gleichverteilt. Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet.

Die Geometrie der komplexen Anionen $[VO(NCS)_4H_2O]^{2-}$ und ihre Orientierungen zueinander sind in Abbildung 19 wiedergegeben. Die V-N-Abstände sind vergleichbar mit denen für $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$ und den Literaturwerten von 2.022 – 2.045 Å [167, 168]; gleiches gilt für die C-N- und C-S-Abstände.

Das erhaltene Strukturmotiv entspricht der Erwartung und deckt sich mit der Elementaranalyse hinsichtlich der Thiocyanat- und Vanadiumgehalte. Daraus folgt, dass die Bildung von $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ ohne Redoxreaktion stattfindet, und es liegt ein Vanadylkation im Komplex vor.

3.1.3.2.2 $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$

Violette, durchscheinende Kristalle von $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$ wurden in Form mehrerer mm-grosser unregelmässiger Polyeder durch Umkristallisation aus Ethylacetat erhalten. Um Fehlordnung minimal zu halten wurden grössere Kristalle, welche aus der bei $\approx 5\text{ °C}$ befindlichen Lösung während $\approx 12\text{ h}$ an Luft kristallisierten, zerbrochen und für die Einkristalldiffraktometrie ein Fragment aus dem Inneren des Kristalls verwendet.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Struktur finden sich in Tabelle 19 – Tabelle 25.

Das Material kristallisiert in der Raumgruppe *P-1* (Nr. 2). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden mit ShelXS bestimmt und unter Verwendung von ShelXL mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Im Anschluss wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Besetzung der an den Anionenkomplexen beteiligten Atompositionen wurde frei verfeinert und aufgrund von Werten nahezu 1 anschliessend gleich 1 gesetzt. Die Atomlage S3 wurde aufgrund der grossen anisotropen Auslenkungsparameter als Splitposition verfeinert.

Die verbliebenen Positionen wurden mit dem Atomformfaktor von Kalium mit freier Besetzung verfeinert und bei stark von 1 abweichenden Werten auf Besetzung durch Wassermoleküle geprüft. Nur solche unterbesetzten Positionen wurden dem Kalium zugeordnet, die aufgrund strukturchemischer Überlegungen mit der Koordination eines Kations in Einklang zu bringen sind. Die so erhaltenen Kalium- und Wassergehalte erfüllen die Elektroneutralität und korrelieren gut mit dem analytisch bestimmten Wasserstoffgehalt des Phasengemisches (siehe 3.1.3.1).

Tabelle 19 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$ ¹⁾

Zusammensetzung ²⁾	$K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$
Molmasse [g/mol]	978.22
Kristallgrösse [mm]	0.16 x 0.15 x 0.10
Kristallform	unregelmässiges Kristallfragment
Farbe	violett, transparent
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 10.7372(15), α = 97.550(3)
	b = 12.9926(19), β = 91.047(3)
	c = 13.914(2), γ = 103.092(3)
Zellvolumen [Å ³]	1871.8(5)
Formeleinheiten / Zelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.757
μ [mm ⁻¹]	1.608
Datensammlung	Bruker SMART CCD 1K area detector
Monochromator, Wellenlänge	Graphite, MoK α = 0.71073 Å
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	30
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	7.9
Detektorabstand [mm]	44.91
Thetabereich	1.478° < θ < 28.897°
<i>hkl</i> -Bereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17; -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Anz. Gemessener Reflexe	21767
Anz. Unabhängiger Reflexe	9786 [R_{int} = 0.0350, R_{sigma} = 0.0551]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	6432
Strukturbestimmung	Direkte Methoden
Verfeinerung	ShelXL (2013), kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	SADABS (multi-scan)
Anz. Parameter	414
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	1.23/-0.46
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	R_1 = 0.0557, wR_2 = 0.1475
R-Werte für sämtliche Reflexe	R_1 = 0.0899, wR_2 = 0.1679
GOOF für sämtliche Reflexe	1.038

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben ²⁾ Die angegebene Zusammensetzung beruht auf der Elementaranalyse (siehe 3.1.3.1), die aus der Strukturbestimmung ermittelten Werte weichen davon ab

Tabelle 20 Atomkoordinaten, isotrope oder äquivalente Auslenkungsparameter [\AA^2] und Besetzungsfaktoren von $\text{K}_5\text{VO}(\text{NCS})_4\text{VO}(\text{NCS})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Besetzungsfaktor (< 1) ²⁾
V1	0.5371(1)	0.1992(1)	0.1269(1)	0.0296(2)	
V1P	0.0729(1)	0.2112(1)	0.6260(1)	0.0299(2)	
K1	0.0167(1)	0.0836(1)	0.3514(1)	0.0503(2)	
K2	0.2049(2)	0.5354(2)	0.3532(2)	0.1056(8)	0.834(4)
K3	0.4937(2)	0.0935(1)	0.8680(1)	0.0559(3)	
K4	0.4168(2)	0.1565(2)	0.5427(1)	0.0761(5)	0.900(4)
K5	0.1526(2)	0.2385(2)	0.0968(1)	0.0780(4)	
K6	0.2495(3)	0.5672(2)	0.0452(2)	0.0830(2)	0.449(4)
O1	0.4490(2)	0.0876(3)	0.0801(3)	0.0412(6)	
O2	0.6613(3)	0.3560(2)	0.1901(2)	0.0500(7)	
O3	0.2734(4)	0.6891(4)	0.2244(4)	0.1124(2)	
O4	0.2946(5)	0.4416(4)	0.1791(4)	0.1069(2)	
O5	0.9460(3)	0.2051(3)	0.2160(2)	0.0622(8)	
O6	0.1509(3)	0.0542(3)	0.1762(3)	0.0653(9)	
O7	0.6197(4)	0.3271(4)	0.5042(3)	0.0914(2)	
O8	0.4687(4)	0.2222(3)	0.7334(3)	0.0721(1)	
O1P	0.1069(3)	0.1189(2)	0.5500(2)	0.0430(6)	
N1	0.6214(3)	0.1407(3)	0.2349(2)	0.0421(7)	
N2	0.4162(3)	0.2441(2)	0.2267(2)	0.0405(7)	
N3	0.4736 (3)	0.2851 (3)	0.0314(2)	0.0439(8)	
N4	0.6922 (3)	0.1933 (3)	0.0443(2)	0.0436(8)	
N1P	0.1265 (3)	0.1530 (3)	0.7461(2)	0.0411(7)	
N2P	0.8875 (3)	0.1323 (3)	0.6437 (2)	0.0447 (8)	
N3P	0.0050 (3)	0.2884 (3)	0.5252 (2)	0.0413 (7)	
N4P	0.2463 (3)	0.3167 (2)	0.6291 (2)	0.0404 (7)	
N5P	0.0328(3)	0.3416(3)	0.7332(2)	0.0460(8)	
C1	0.6600(3)	0.1182(3)	0.3053(3)	0.0354(8)	
C2	0.3569(3)	0.2612(3)	0.2928(3)	0.0375(8)	
C3	0.4319(4)	0.3308(3)	0.9770(3)	0.0466(10)	
C4	0.7809(4)	0.1976(3)	0.9990(3)	0.0384(8)	
C1P	0.1525(3)	0.1156(3)	0.8116(3)	0.0364(8)	
C2P	0.7841(3)	0.0860(3)	0.6509(3)	0.0371(8)	
C3P	0.9652(4)	0.3343(3)	0.4705(3)	0.0362(8)	
C4P	0.3291(3)	0.3912(3)	0.6339(2)	0.0351(8)	

C5P	0.0408(3)	0.4189(3)	0.7871(3)	0.0390(8)	
S1	0.7145(2)	0.0876(1)	0.4045(2)	0.0581(3)	
S2	0.2732(2)	0.2865(2)	0.3853(1)	0.0598(3)	
S3	0.399(4)	0.4021(15)	0.8961(8)	0.072(3)	0.480(7)
S3A	0.348(3)	0.3802(19)	0.9061(13)	0.073(4)	0.520(7)
S4	0.9041(2)	0.2045(2)	0.9328(1)	0.0651(4)	
S1P	0.1879(2)	0.0583(2)	0.9038(2)	0.0538(3)	
S2P	0.6391(2)	0.0179(2)	0.6626(2)	0.0538(3)	
S3P	0.9086(2)	0.3978(2)	0.3941(2)	0.0599(3)	
S4P	0.4494(2)	0.4946(1)	0.6394(2)	0.0569(3)	
S5P	0.0465(2)	0.5285(2)	0.8613(2)	0.0601(3)	

¹⁾ Die Wyckofflage sämtlicher Atome ist 2i ²⁾ Besetzungsfaktoren sind angegeben wenn < 1

Tabelle 21 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{K}_5\text{VO}(\text{NCS})_4\text{VO}(\text{NCS})_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{23}klb^*c^*)]$)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
V1	0.0310(3)	0.0314(3)	0.0265(3)	0.0075(2)	0.0029(2)	0.0037(2)
V1P	0.0309(3)	0.0285(3)	0.0272(3)	-0.0001(2)	0.0005(2)	0.0048(2)
K1	0.0546(5)	0.0457(5)	0.0471(5)	0.0053(4)	-0.0026(4)	0.0057(4)
K2	0.0988(14)	0.0960(14)	0.1053(15)	-0.0091(10)	0.0194(11)	0.0064(11)
K3	0.0755(7)	0.0517(6)	0.0444(5)	0.0259(5)	-0.0034(5)	0.0028(4)
K4	0.1068(12)	0.0573(8)	0.0587(8)	0.0128(7)	-0.0118(7)	0.0015(6)
K5	0.0760(8)	0.0905(9)	0.0629(7)	0.0076(7)	0.0064(6)	0.0138(6)
K6	0.084(2)	0.077(2)	0.090(2)	0.0214(15)	0.0009(16)	0.0138(16)
O1	0.0465(15)	0.0339(14)	0.0407(14)	0.0076(11)	-0.0036(12)	0.0001(11)
O2	0.0445(16)	0.0427(16)	0.0548(17)	-0.0003(12)	0.0053(13)	-0.0045(13)
O3	0.080(3)	0.104(4)	0.143(4)	0.027(3)	-0.028(3)	-0.027(3)
O4	0.123(4)	0.092(3)	0.112(4)	0.043(3)	0.000(3)	0.006(3)
O5	0.063(2)	0.070(2)	0.0573(19)	0.0178(17)	0.0020(16)	0.0181(16)
O6	0.066(2)	0.058(2)	0.069(2)	0.0096(16)	0.0091(17)	0.0022(16)
O7	0.071(3)	0.113(3)	0.090(3)	0.024(2)	0.011(2)	0.006(2)
O8	0.093(3)	0.073(2)	0.065(2)	0.040(2)	0.0136(19)	0.0246(18)
O1P	0.0527(16)	0.0358(14)	0.0369(14)	0.0060(12)	0.0006(12)	-0.0006(11)
N1	0.0409(18)	0.051(2)	0.0367(17)	0.0128(15)	-0.0001(14)	0.0101(15)
N2	0.0383(17)	0.0392(17)	0.0425(18)	0.0069(13)	0.0106(14)	0.0028(14)
N3	0.049(2)	0.0451(19)	0.0422(18)	0.0177(15)	-0.0016(15)	0.0109(15)
N4	0.0458(19)	0.051(2)	0.0389(18)	0.0180(15)	0.0131(15)	0.0097(15)
N1P	0.0433(18)	0.0445(18)	0.0330(16)	0.0044(14)	-0.0062(14)	0.0078(14)
N2P	0.0356(18)	0.049(2)	0.0446(19)	-0.0039(14)	-0.0002(14)	0.0117(15)
N3P	0.0453(18)	0.0389(17)	0.0378(17)	0.0032(14)	-0.0022(14)	0.0107(14)
N4P	0.0397(17)	0.0375(17)	0.0384(17)	-0.0016(14)	0.0034(14)	0.0029(13)
N5P	0.0468(19)	0.047(2)	0.0408(18)	0.0056(15)	0.0056(15)	0.0027(15)
C1	0.0317(18)	0.0359(19)	0.0369(19)	0.0024(14)	0.0017(15)	0.0082(15)
C2	0.0318(18)	0.0340(19)	0.041(2)	-0.0018(14)	0.0035(15)	-0.0007(15)
C3	0.059(3)	0.044(2)	0.038(2)	0.0180(19)	-0.0018(19)	-0.0001(17)
C4	0.047(2)	0.039(2)	0.0312(18)	0.0143(16)	0.0053(16)	0.0024(15)
C1P	0.0321(18)	0.0375(19)	0.037(2)	0.0045(15)	-0.0016(15)	0.0014(15)
C2P	0.038(2)	0.040(2)	0.0303(18)	0.0019(16)	0.0047(15)	0.0051(15)
C3P	0.040(2)	0.0345(19)	0.0322(18)	0.0036(15)	0.0032(15)	0.0046(15)
C4P	0.040(2)	0.0359(19)	0.0285(17)	0.0080(16)	0.0045(14)	0.0008(14)

C5P	0.036(2)	0.043(2)	0.037(2)	0.0053(16)	0.0078(15)	0.0088(17)
S1	0.0534(7)	0.0700(8)	0.0495(6)	0.0014(5)	-0.0134(5)	0.0279(6)
S2	0.0576(7)	0.0603(7)	0.0506(6)	-0.0021(5)	0.0281(5)	-0.0074(5)
S3	0.112(10)	0.064(4)	0.052(2)	0.038(5)	-0.016(4)	0.019(2)
S3A	0.110(9)	0.066(5)	0.055(3)	0.046(6)	-0.024(4)	0.008(3)
S4	0.0560(7)	0.0799(9)	0.0608(8)	0.0166(6)	0.0305(6)	0.0090(6)
S1P	0.0637(7)	0.0635(7)	0.0407(6)	0.0220(6)	-0.0034(5)	0.0182(5)
S2P	0.0370(5)	0.0554(7)	0.0579(7)	-0.0082(4)	0.0134(5)	-0.0007(5)
S3P	0.0731(8)	0.0571(7)	0.0540(7)	0.0182(6)	-0.0127(6)	0.0204(6)
S4P	0.0478(6)	0.0419(6)	0.0676(7)	-0.0115(5)	0.0135(5)	-0.0036(5)
S5P	0.0656(7)	0.0484(6)	0.0588(7)	0.0058(5)	0.0173(6)	-0.0083(5)

Tabelle 22 Interatomare Abstände der Atome des Anionenkomplexes [Å] von $K_5VO(NCS)_4(VO(NCS)_5) \cdot 7H_2O$
(Standardabweichungen) ¹⁾

VO(NCS) ₄ (H ₂ O) ²⁾			VO(NCS) ₅		
Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2
V1	O1	1.593(1)	V1P	O1P	1.604(1)
	N2	2.037(1)		N3P	2.039(1)
	N3	2.043(1)		N4P	2.042(1)
	N4	2.049(1)		N1P	2.047(1)
	N1	2.056(1)		N2P	2.055(1)
	O2	2.225(1)		N5P	2.226(1)
O1	V1	1.593(1)	O1P	V1P	1.604(1)
	N3	2.700(1)		N1P	2.703(1)
	N1	2.728(1)		N3P	2.726(1)
	K3	2.739(1)		N2P	2.740(1)
	N4	2.747(1)		N4P	2.740(1)
	N2	2.774(1)		K1	2.854(1)
	K3	3.006(1)		K1	3.162(1)
	O1	3.346(1)		K4	3.256(1)
	O6	3.450(1)		O1P	3.506(1)
O2	V1	2.225(1)	N1P	C1P	1.148(1)
	K6	3.629(1)		V1P	2.047(1)
N1	C1	1.153(1)		K1	3.216(1)
	V1	2.056(1)		O8	3.591(1)
	K3	3.150(1)	N2P	C2P	1.150(1)
	O5	3.418(1)		V1P	2.055(1)
N2	C2	1.157(1)		K1	3.205(1)
	V1	2.037(1)		O3	3.547(1)
	O4	3.265(1)	N3P	C3P	1.159(1)
	O6	3.313(1)		V1P	2.039(1)
	K5	3.313(1)		K1	3.379(1)
N3	C3	1.164(1)	N4P	C4P	1.153(1)
	V1	2.043(1)		V1P	2.042(1)
	K3	3.193(1)		K4	3.205(1)
	K6	3.421(1)		O8	3.313(1)
	K5	3.524(1)	N5P	C5P	1.157(1)
N4	C4	1.146(1)		V1P	2.226(1)
	V1	2.049(1)		O3	3.294(1)

	K3	3.155(1)		K2	3.574(1)
	K6	3.432(1)	C1P	N1P	1.148(1)
	O5	3.555(1)		S1P	1.642(1)
C1	N1	1.153(1)		K1	3.364(1)
	S1	1.618(1)		O6	3.518(1)
	O5	3.343(1)	C2P	N2P	1.150(1)
	K3	3.487(1)		S2P	1.631(1)
C2	N2	1.157(1)		O6	3.352(1)
	S2	1.621(1)		O3	3.389(1)
	O4	3.174(1)		K1	3.395(1)
	O6	3.282(1)	C3P	N3P	1.159(1)
	K5	3.408(1)		S3P	1.619(1)
C3	N3	1.164(1)		K2	3.563(1)
	S3	1.630(1)		K1	3.618(1)
	K6	3.411(1)	C4P	N4P	1.153(1)
	K3	3.462(1)		S4P	1.630(1)
	O4	3.498(1)		O8	3.345(1)
	K5	3.508(1)		K4	3.481(1)
	O8	3.561(1)		S2	3.535(1)
C3	N3	1.164(1)	C5P	N5P	1.157(1)
	S3	1.630(1)		S5P	1.637(1)
	K6	3.411(1)		O3	3.336(1)
	K3	3.462(1)		K2	3.456(1)
	O4	3.498(1)	S1P	C1P	1.642(1)
	K5	3.508(1)		K3	3.268(1)
	O8	3.561(1)		K5	3.409(1)
S1	C1	1.618(1)		O5	3.572(1)
	K4	3.348(1)	S2P	C2P	1.631(1)
	K1	3.352(1)		K4	3.359(1)
S2	C2	1.621(1)		K3	3.418(1)
	K1	3.331(1)		O6	3.507(1)
	K4	3.473(1)		O8	3.598(1)
	K2	3.552(1)	S3P	C3P	1.619(1)
S3	C3	1.630(1)		K2	3.376(1)
	O8	3.259(1)		O5	3.381(1)
	K6	3.466(1)		O7	3.471(1)
S3A	C3	1.609(1)	S4P	C4P	1.630(1)

	K6	3.290(1)		O2	3.280(1)
	O8	3.410(1)		O7	3.443(1)
S4	C4	1.621(1)		O7	3.530(1)
	K5	3.391(1)		O4	3.575(1)
	O6	3.418(1)	S5P	C5P	1.637(1)
	O3	3.484(1)		K6	3.244(1)
	K6	3.688(1)		O2	3.293(1)
				K6	3.482(1)

¹⁾ Berücksichtigt sind Abstände zwischen V, C, N und S ≤ 2.1 Å, zwischen V-C-N-S und O1, O2 > 2.4 Å. Die obere Abstandsgrenze wurde für X-O, X-S mit 3.6 Å, für X-K mit 3.75 Å gewählt ²⁾ Der kursiv beschriftete Wasserstoff des koordinierten Wassermoleküls konnte bei der Strukturbestimmung nicht lokalisiert werden

Tabelle 23 Interatomare Abstände für die Kaliumpositionen [Å] von $K_5VO(NCS)_4(VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O)$ (Standardabweichungen)

¹⁾

Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2
K1	O5	2.812(1)	K4	O8	2.684(1)
	O1P	2.854(1)		O7	2.852(1)
	O6	2.880(1)		N4P	3.205(1)
	O1P	3.162(1)		O1P	3.256(1)
	N2P	3.205(1)		S1	3.348(1)
	N1P	3.216(1)		S2P	3.359(1)
	S2	3.331(1)		S2	3.473(1)
	S1	3.352(1)		C4P	3.481(1)
	C1P	3.364(1)	K5	O6	2.763(1)
	N3P	3.379(1)		O5	2.782(1)
	C2P	3.395(1)		O4	2.814(1)
	C3P	3.618(1)		N2	3.313(1)
K2	O7	2.838(1)		S4	3.391(1)
	O3	2.846(1)		C2	3.408(1)
	O4	2.847(1)		S1P	3.409(1)
	S3P	3.376(1)		C3	3.508(1)
	C5P	3.456(1)		N3	3.524(1)
	S2	3.552(1)	K6	O4	2.741(1)
	C3P	3.563(1)		O3	2.742(1)
	N5P	3.574(1)		S5P	3.244(1)
K3	O8	2.718(1)		C4	3.279(1)
	O1	2.739(1)		S3A	3.290(1)
	O1	3.006(1)		C3	3.411(1)
	N1	3.150(1)		N3	3.421(1)
	N4	3.155(1)		N4	3.432(1)
	N3	3.193(1)		S3	3.466(1)
	S1P	3.268(1)		S5P	3.482(1)
	S2P	3.418(1)		O2	3.629(1)
	C4	3.450(1)		S4	3.688(1)
	C3	3.462(1)			
	C1	3.487(1)			
	V1	3.665(1)			
	O3	3.708(1)			

¹⁾ Die obere Abstandsgrenze wurde mit 3.75 Å gewählt.

Tabelle 24 Interatomare Abstände für die Kristallwasserpositionen [Å] von $K_5VO(NCS)_4(VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O)$
(Standardabweichungen) ¹⁾

Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2	Atom 1	Atom 2	Abstände A1-A2
O1	V1	1.5929(2)	O6	K5	2.7627(3)
	K3	2.7394(3)		K1	2.8803(3)
	K3	3.0063(4)		O5	3.2744(3)
	O1	3.3464(3)		C2	3.2824(3)
	O6	3.4499(4)		N2	3.3126(4)
O2	V1	2.2253(2)		C2P	3.3520(3)
	S4P	3.2798(3)		S4	3.4177(4)
	S5P	3.2931(4)		O1	3.4499(4)
	K6	3.6294(5)		S2P	3.5074(3)
O3	K6	2.7418(3)		C1P	3.5181(4)
	O8	2.7711(4)		N2P	3.6733(4)
	K2	2.8455(3)		S1P	3.6925(5)
	O4	3.2539(5)	O7	K2	2.8382(3)
	N5P	3.2938(4)		K4	2.8519(3)
	C5P	3.3358(4)		S4P	3.4430(3)
	C2P	3.3889(4)		S3P	3.4711(4)
	N2P	3.5466(3)		S4P	3.5297(3)
	K3	3.7080(4)		S1	3.6064(4)
O4	K6	2.7408(3)		C1	3.7194(4)
	K5	2.8136(3)		C3P	3.7266(5)
	K2	2.8468(3)	O8	K4	2.6839(4)
	C2	3.1742(3)		K3	2.7179(3)
	O3	3.2539(5)		O3	2.7711(4)
	N2	3.2652(4)		S3	3.2586(3)
	C3	3.4980(3)		N4P	3.3131(3)
	S4P	3.5749(4)		C4P	3.3453(3)
	N3	3.5916(3)		S3A	3.4102(3)
	S2	3.6944(4)		C3	3.5607(4)
	S3	3.6970(4)		N1P	3.5906(5)
O5	K5	2.7818(3)		S2P	3.5979(4)
	K1	2.8122(3)		C1P	3.6079(4)
	O6	3.2744(3)	O1P	V1P	1.6039(2)
	C1	3.3434(4)		K1	2.8542(4)
	S3P	3.3807(3)		K1	3.1622(3)

	N1	3.4179(5)		K4	3.2564(5)
	C4	3.4515(4)		O1P	3.5060(4)
	N4	3.5550(4)		S2	3.5888(3)
	S1P	3.5715(4)		S1	3.7436(4)
	C3P	3.6956(5)		C3P	3.7469(4)
	S5P	3.7382(5)			

¹⁾ Die obere Abstandsgrenze wurde mit 3.75 Å gewählt.

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungswinkel [°] innerhalb des Anionenkomplexes von $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$
(Standardabweichungen)

VO(NCS)4(H2)O				VO(NCS)5			
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel
O1	V1	O2	179.09(1)	O1P	V1P	N5P	178.07(1)
		N1	95.92(2)			N1P	94.76(1)
		N2	98.94(2)			N2P	96.19(2)
		N3	95.11(1)			N3P	96.16(1)
		N4	97.14(2)			N4P	96.70(2)
N1	C1	S1	179.51(2)	N1P	C1P	S1P	178.38(2)
N2	C2	S2	179.38(2)	N2P	C2P	S2P	178.51(2)
N3	C3	S3	169.78(2)	N3P	C3P	S3P	179.68(2)
		S3A	169.58(3)	N4P	C4P	S4P	178.31(2)
N4	C4	S4	178.53(2)	N5P	C5P	S5P	177.81(2)

Es liegen zwei V-Positionen mit unterschiedlicher Koordinationsumgebung vor (Abbildung 21), welche von solvatisierten K-Kationen voneinander getrennt sind (Abbildung 20). Im Gegensatz zu $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ (siehe 3.1.3.2.1) sind die einzelnen K- resp. Kristallwasser-Lagen strukturell eindeutig bestimmt.

Die Besetzung der K-Positionen (Tabelle 20) K2, K4 und K6 ist deutlich kleiner als 1, während K1, K3 und K5 Werte sehr nahe 1 erreichen. Dementsprechend scheinen sich zwei der K-Atome über drei Positionen zu verteilen, während der Rest vollständig besetzt ist. Die Summe der Besetzungsfaktoren aus der freien Verfeinerung für K1, K4 und K6 ist zwar 2.18, jedoch sind die Auslenkungsparameter naturgemäss bei Lagefehlordnungen nicht genau bestimmbar. Deren Grösse hat aber einen korrigierenden Einfluss auf die Besetzungsparameter. Konkret heisst das in diesem Fall, die anisotropen Auslenkungen bzw. die anisotrope Verteilung der betreffenden Elektronendichte ist anders als eine Ellipsoid-Anpassung beschreiben kann. Damit werden die Ellipsoide zu gross angepasst und die Besetzungsfaktoren ebenfalls gekoppelt zu gross berechnet.

Die K-Positionen sind unmittelbar von Kristallwassermolekülen oder Thiocyanatliganden umgeben. Die Koordinationsumgebungen der K- und Kristallwasserpositionen besitzen Koordinationszahlen ≥ 6 und sind stark verzerrt.

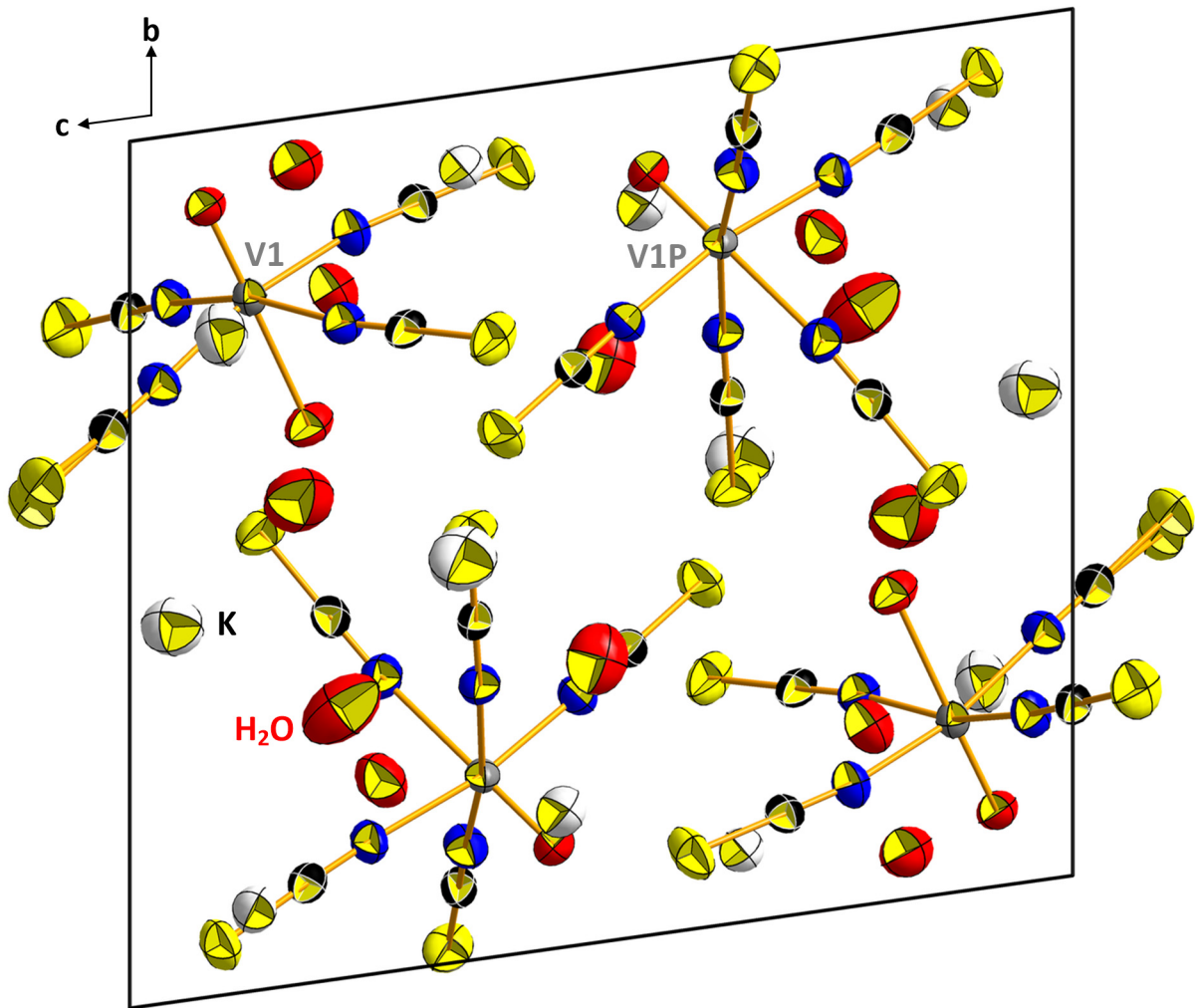


Abbildung 20 Elementarzelle von $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$.

Die einzelnen Ellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Sauerstoffpositionen, welche nicht an ein Vanadiumzentrum gebunden sind, entsprechen Kristallwasser. Die beiden V-Koordinationssphären sind in Abbildung 21 wiedergegeben.

Die komplexen Anionen des Vanadiums (Abbildung 21) unterscheiden sich durch die Zahl der (Thiocyanat-)Liganden. Die Koordination mit vier Thiocyanatfunktionen und zwei gegenüberliegenden O-Liganden (Vanadylsauerstoff bzw. koordiniertes Wassermolekül) entspricht der Umgebung des Vanadiums in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$.

Die zweite Vanadylumgebung hat anstatt des Wassermoleküls einen weiteren Thiocyanatliganden mit stark verlängertem Abstand (trans-Effekt).

Analog der Koordinationssphäre in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ sind auch hier die Bindungswinkel zu den Thiocyanatliganden (Tabelle 25) etwas vom Vanadylsauerstoff weg gedreht.

Die Bindungslänge der Vanadylgruppe ist erwartungsgemäß in beiden Anionenkomplexen trotz der Unterschiede in der Packung der Ionen und des Wassers praktisch gleich. Die Bindung ist im Vergleich zu derjenigen in $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$ deutlich länger.

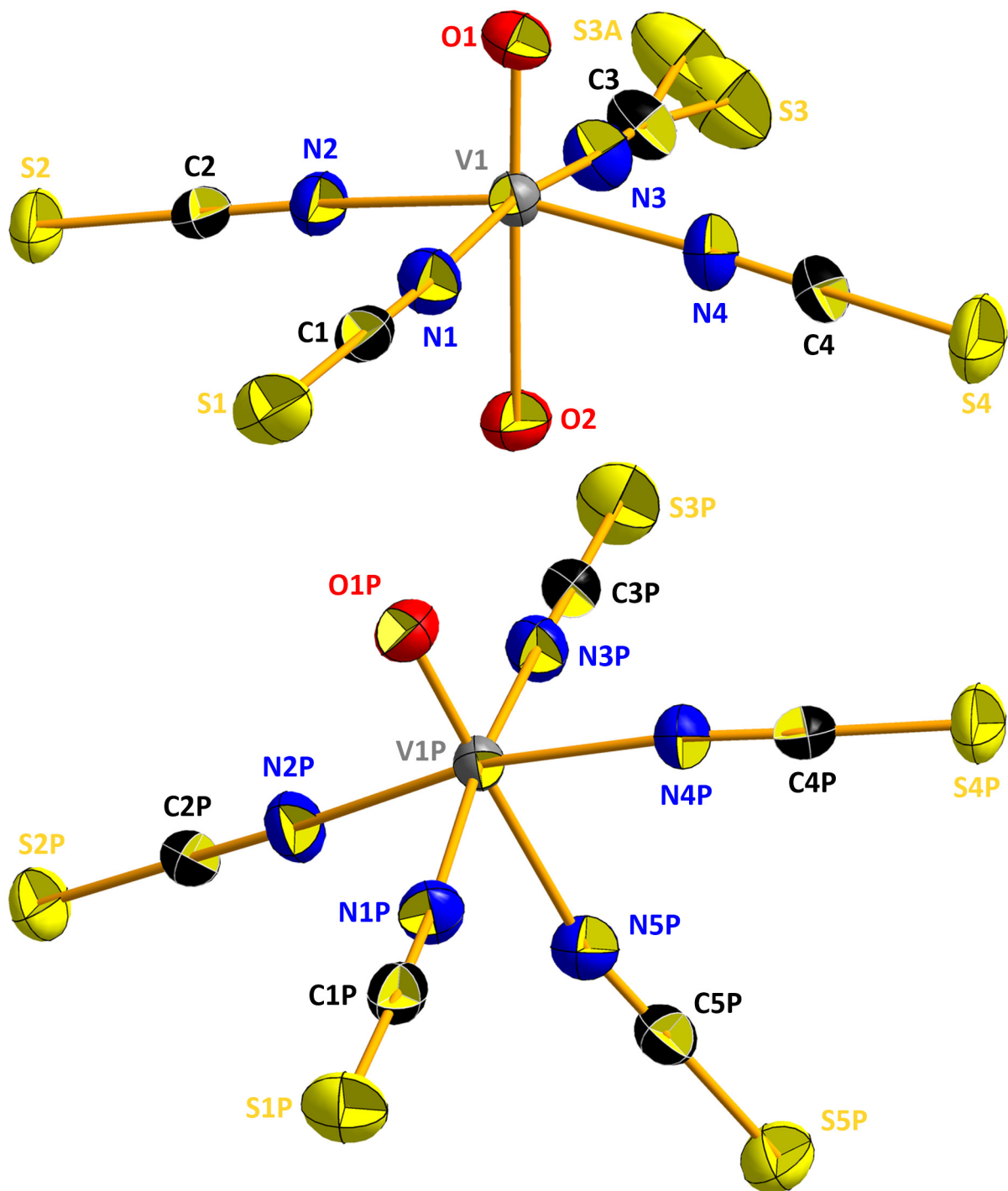


Abbildung 21 Die V-Koordinationssphären von $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$

$[VO(NCS)_4H_2O]^{2+}$ (oben) und $[VO(NCS)_5]$ (unten). Die einzelnen Ellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

3.1.4 Diamminzink(II)-thiocyanat – $Zn(NH_3)_2(NCS)_2$

Die Darstellung des Diamminzink(II)-thiocyanates erfolgte nach der Vorschrift von [169] mit Anpassung der Reinigung des erhaltenen Produktes.

20.073 g (0.264 mol) NH_4SCN und 8.001 g (0.098 mol) ZnO (siehe Tabelle 66) werden in 10 ml deionisiertem Wasser bei 95 °C während etwa 1.5 h zur Reaktion gebracht.

Die erhaltene Reaktionslösung wird heiss durch Filterpapier filtriert um ungelöste, kolloidale ZnO -

Partikel zu entfernen. Die so gereinigte Produktlösung wird über Nacht zur Kristallisation gebracht. Die entstehenden, schwach gelblichen Kristallmassen, werden auf einem Glasfiliertiegel (POR 2) von anhaftender Mutterlauge durch Vakuumfiltration und anschließendem dreimaligem Waschen mit 12 ml 1-Pentanol sowie doppeltem Waschen mit 12 ml Diethylether befreit. Die nunmehr farblosen Kristalle werden auf dem Filtertiegel noch etwa 15 min mittels Luftstrom getrocknet, wobei ein rieselfähiges Produkt entsteht.

Abbildung 22 zeigt das gemessene Diffraktogramm der erhaltenen Verbindung im Vergleich mit dem analogen Dihydrat. Die in der Abbildung hervorgehobenen Ausschnitte zeigen nebst geringen Verschiebungen zusätzliche Reflexlagen.

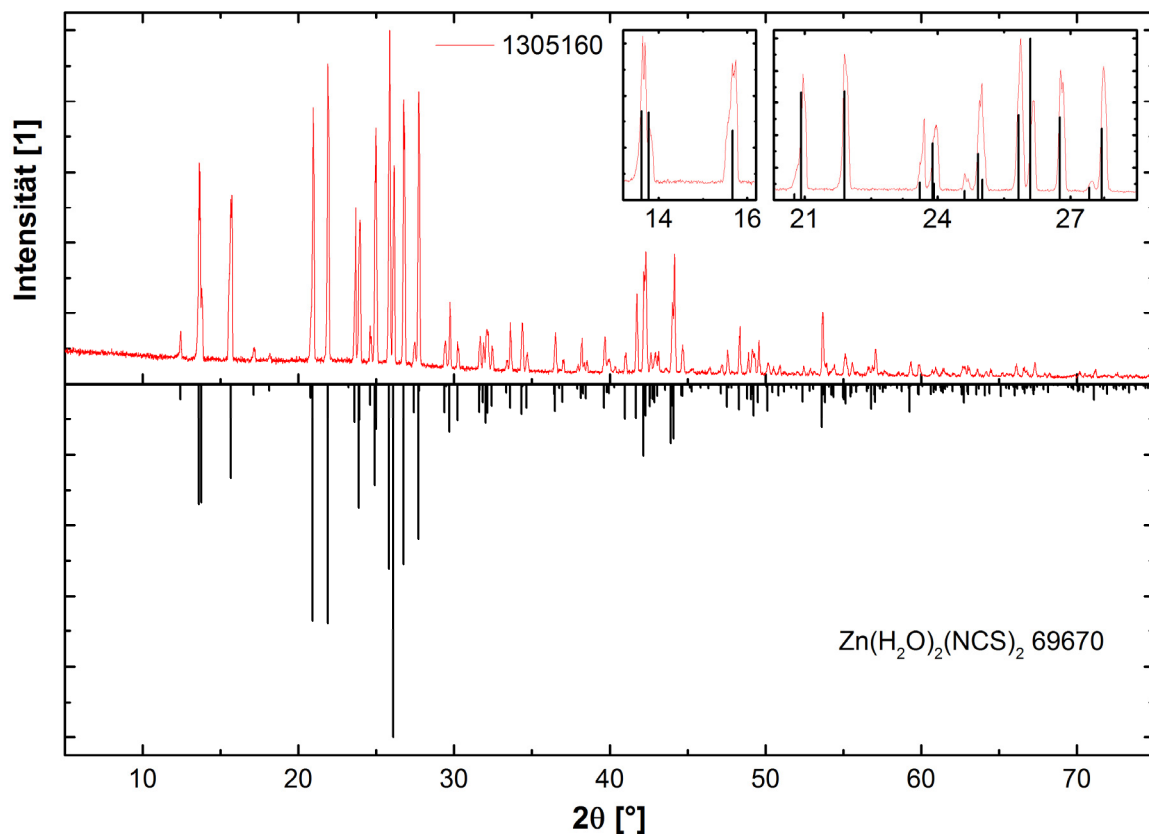


Abbildung 22 Diffraktogramm von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2$

Um sicherzustellen, dass das gewünschte Produkt und nicht ein Hydrat oder eine Mischung aus beidem vorliegt, wurde eine Elementaranalyse auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel ausgeführt. Das Ergebnis im Vergleich mit den Sollwerten ist in Tabelle 26 wiedergegeben.

Tabelle 26 Elementaranalyse $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2$

Element	C	H	N	S
ω_E [%]	11.14	2.80	25.98	29.74
ω_M [%]	11.27	2.94	25.97	29.72
ω_M/ω_E	1.01	1.05	1.00	1.00
Atomverhältnis n/C	:= 1.00	3.11	1.98	0.99

Die Elementaranalyse ergibt insoweit ein reines Produkt, als dass ausschliesslich Ammoniak als Ligand fungiert. Der erhöhte Wasserstoffgehalt kann sowohl auf die geringere Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung wie auch auf Feuchtigkeit zurückgeführt werden.

3.2 Vorversuche

Die hier beschriebenen Vorversuche dienen dem Zweck, eindeutig nicht funktionierende Reaktionen bereits ausserhalb der – aufwändig in Betrieb zu nehmenden – IAEA vermeiden zu können.

3.2.1 Acetylacetonate – Eisen(III)-acetylacetonat – Fe(Acac)₃

Für die avisierten Reaktionen in der IAEA wurde Fe(Acac)₃ ausgewählt. Andere Eisen(III)-Verbindungen mit den typisch ammoniaklöslichen Anionen bzw. Baugruppen (siehe 1.1.5) sind entweder nicht wasserfrei erhältlich (NO₂⁻, NO₃⁻) oder instabil in Gegenwart von Licht (I⁻) [170]. Wasserfreies Fe(CN)₃ kann vermutlich ebenfalls aufgrund von Redoxreaktionen [171] oder der Koordination von weiteren CN⁻-Liganden [172] nicht dargestellt werden. Auch die Darstellung von wasserfreiem Fe(SCN)₃ soll nicht möglich sein [173]. Unklar ist bisher, ob sich bei den Solvaten des Fe(SCN)₃ ein Ligandenaustausch gegen Ammoniak erreichen lässt.

Möglicherweise aufgrund dieses eingeschränkten Zugangs zu in Ammoniak löslichen Fe(III)-Verbindungen finden sich bisher auch keine Informationen zur Darstellung und Thermolyse von binären oder höheren Fe(III)-Amiden/Imiden. Die Synthese von FeN in Form dünner Filme wurde bisher nur durch reaktives Magnetronsputtern erreicht [174].

Die Acetylacetonatverbindungen müssen aufgrund des geplanten Synthesegangs (siehe 2.1.1) während des gesamten Prozesses in Lösung verbleiben. Die Vorversuche sollen daher einen zumindest groben Wert für die Löslichkeit sowohl des Fe(Acac)₃ wie auch des Nebenproduktes der Fällung (K/Na-Acac·yNH₃) geben. Die Apparatur-gegebenen Rahmenbedingungen für die Synthesetemperatur und das verfügbare Ammoniakvolumen sowie die einzusetzende Stoffmenge für die Synthese definieren die minimale Löslichkeit der Komponenten mit $\approx 1.5 \cdot 10^{-1}$ mol/l für das Übergangsmetallacetylacetonat bzw. $\approx 5 \cdot 10^{-1}$ mol/l für die Nebenprodukte.

Das Acetylacetonatanion muss zudem in Gegenwart von Amid-Lösung als auch gegenüber dem Übergangsmetall-Ion selbst stabil sein. Dies kann mit abschliessender Sicherheit erst nach Isolation und Analyse der Nebenprodukte nach Ausführung der Synthese in der IAEA bestimmt werden.

KAcac·½H₂O ist in flüssigem Ammoniak mit positivem Temperaturkoeffizienten löslich, die Löslichkeit ist nahe am Siedepunkt $> 5 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Fe(III)-Acetylacetonat lässt sich aus flüssigem Ammoniak unzersetzt umkristallisieren. Die gefundene Löslichkeit ist $> 2 \cdot 10^{-1}$ mol/l und ist damit für weitere Synthesen ausreichend.

Für die Reaktion des Fe(Acac)₃ mit NaNH₂ wurde ein Überschuss des Amides aufgrund der geringen Löslichkeit des NaNH₂ von ≈ 1 mol/l verwendet [125]. Zu der orange-farbenen Lösung des Fe(Acac)₃ in flüssigem Ammoniak wurde festes NaNH₂ gegeben, wobei sich die Farbe vertiefte und eine zunächst braune Suspension resultierte, welche sich im Verlauf von ≈ 10 min vergröberte. Das feste Produkt der Reaktion war schwarz, die überstehende Lösung vollständig klar und farblos. Sein Diffraktogramm (Abbildung 23) zeigt nebst dem überschüssigen NaNH₂ zusätzliche, deutlich verbreiterte Reflexlagen im 2θ-Bereich $\leq 10^\circ$. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Reaktionsprodukte von Al(Acac)₃ mit KNH₂ (Experiment 1309110, Abbildung 25) und dem umkristallisierten Gemengen von KAcac·yNH₃ und NaNH₂ (Experiment 1309091, Abbildung 116) ergibt sich aufgrund der Lage und der Verbreiterung des starken Reflexes bei 9.74° die Vermutung, dass das Nebenprodukt übereinstimmend NaAcac·yNH₃ ist. Die gehemmte Kristallisation und damit

verbunden die nanoskopische Form scheinen danach typisch für Acetylacetonat in Gegenwart des Amid-Anions zu sein (siehe 4.1.2).

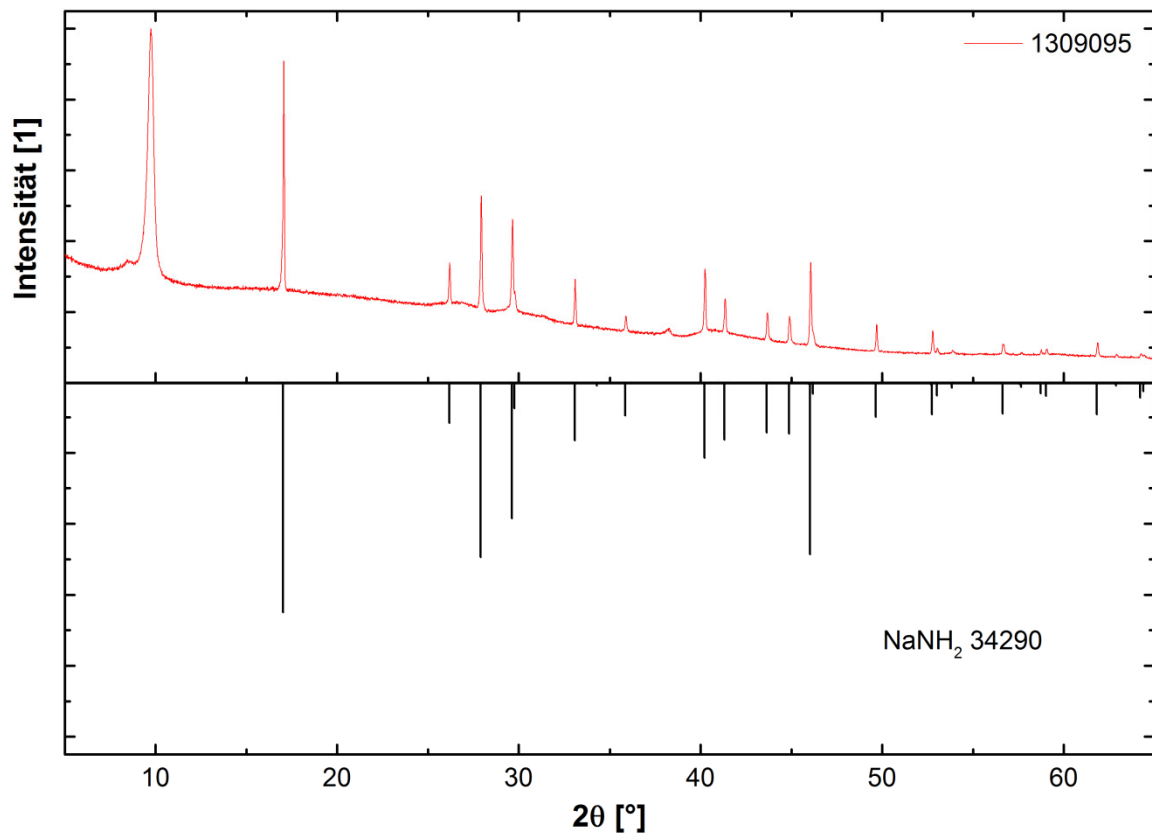


Abbildung 23 Diffraktogramm des Produktes von Experiment 1309095

Zum Vergleich ist das berechnete Linienmuster von NaNH₂ angegeben. Deutlich erkennbar sind die verbreiterten Reflexe im Bereich $\leq 10^\circ$; der intensive Reflex ist vermutlich der Hauptreflex von Natriumacetylacetonat. Der Verlauf des Untergrundes zeigt einen amorphen Produktanteil an.

Der Synthese wurde nochmals mit KNH₂ durchgeführt. Dessen wesentlich höhere Konzentration in Lösung sollte zu einem deutlich schnelleren Reaktionsverlauf bei gleichem Fällungsprodukt führen.

Im Schlenkkolben wird 0.585 g (0.015 mol) Kalium in ≈ 20 ml flüssigem Ammoniak gelöst in Gegenwart von wenig FeCl₃ bei -33°C zu KNH₂ umgesetzt. Zu der erhaltenen Lösung werden ≈ 1.7 g (≈ 0.005 mol) festes Fe(Acac)₃ eingetragen, wobei praktisch sofort eine schwarze Fällung resultiert.

Das erhaltene an Luft pyrophore Produkt verliert im trockenen Zustand bei Raumtemperatur weiteren Ammoniak.

Die Ergebnisse deuten auf die Durchführbarkeit der Amidsynthesen mit Acetylacetonat als anionische Funktion hin. Die konzentrationsabhängige Fällungsgeschwindigkeit lässt sich in der IAEA apparativ regeln (siehe 2.2.1). Sollten vom Dissoziationsgrad des Amides abhängige Größen (etwa die Einstellung unterschiedlicher Redoxpotentiale am Übergangsmetallzentrum) vorhanden sein, müssen diese durch Wahl eines entsprechenden Amides berücksichtigt werden.

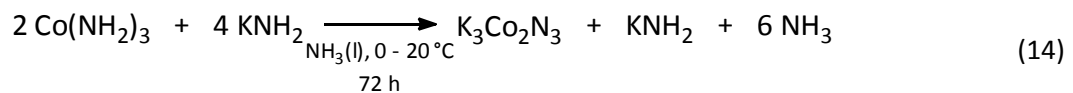
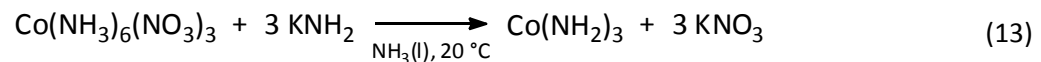
4 Reaktionen in der IAEA

4.1 Aufstellung der Reaktionen

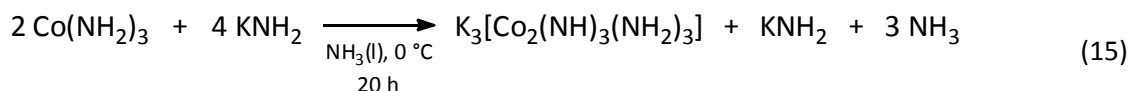
Für die Reaktionen in IAEA wurden bereits bekannte, jedoch nicht weiter charakterisierte Nitride und Oxidnitride aus den in der Literatur beschriebenen ternären Übergangsmetallamiden und deren Abbauprodukten herausgesucht. Grund ist die angeführte Existenz der Verbindung und bei Möglichkeit zur Reproduktion eine gegenüber der Erstdarstellung erweiterte Charakterisation. Gerade betreffend der Synthese und Charakterisation werden in der frühen Literatur im Bereich der Übergangsmetallamide und verwandter Verbindungen Probleme detailliert beschrieben und können dementsprechend besser gehandhabt werden. Auch können so Produkte ausgeschlossen werden, welche nicht rein erhalten wurden.

Als weitere Voraussetzung wurde auch die Zugänglichkeit über andere Synthesewege in Betracht gezogen. Verbindungen welche über Hochtemperatursynthesen (siehe 1.1.1, 1.1.4) erhältlich sind, können über diese typischerweise einfacher synthetisiert werden; sie werden daher hier ausgeklammert.

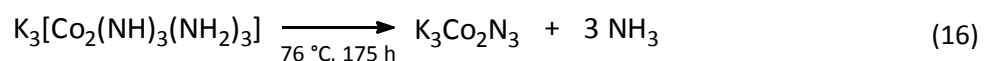
Für die Nitride wurde als Zielverbindung $K_3Co_2N_3$ ausgewählt. Sie ist lediglich bis etwa 76 °C beständig und wurde sowohl amorph [32], als auch in kristallinem Zustand [31] erhalten. Die Synthese wurde über $Co(NH_2)_3$ (13), welches isoliert wurde, mit zusätzlichem, im Überschuss vorgelegtem KNH_2 erzielt (14). Die Reaktion ergab dabei unabhängig des Alterungszustandes des eingesetzten $Co(NH_2)_3$ dieselben Ergebnisse. Das auf diesem Weg direkt in flüssigem Ammoniak erhaltene $K_3Co_2N_3$ lag als amorpher Körper vor.



In einem weiteren Experiment konnten die Autoren zeigen, dass sich $Co(NH_2)_3$ in einer Lösung von KNH_2 in flüssigem Ammoniak unter Bildung von $K_3[Co_2(NH)_3(NH_2)_3]$ löst (15), welches sich bei den Reaktionsbedingungen in Form violetter, durchscheinender Kristalle abscheidet. Auch hier wurde ein Überschuss verwendet, eine zusätzliche Bindung von weiterem KNH_2 unter Bildung eines Produktes mit höherem Kaliumanteil als $K_3[Co_2(NH)_3(NH_2)_3]$ wurde nicht beobachtet.



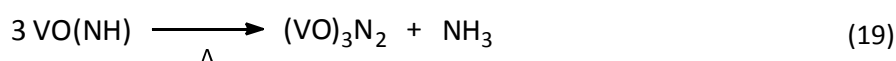
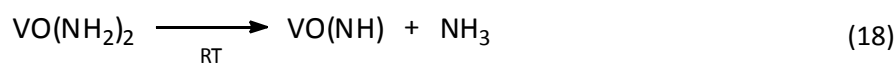
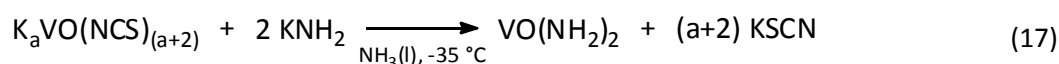
Die Thermolyse von $K_3[Co_2(NH)_3(NH_2)_3]$ (16) bei 76 °C ergibt eine vollständige Wasserstoffabspaltung in Form von Ammoniak unter Bildung von kristallinem $K_3Co_2N_3$.



Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Abspaltung von Stickstoff aus der Zielverbindung.

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf hin zur amorphen bzw. kristallinen Zielverbindung ist nicht klar aufgrund der angegebenen Reaktionsbedingungen nachvollziehbar. Der Auflösungsprozess des amorphen $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ findet bei derselben Temperatur und unabhängig des Alterungsgrades des Amides in deutlich kürzerem Zeitraum statt bzw. unter gewissen Umständen überhaupt nicht. Die Vermutung ist daher, dass sich eine Abhängigkeit zur Konzentration an KNH_2 in Lösung findet. Die Autoren geben jedoch leider keine Angaben zu den verwendeten Ammoniakvolumina.

Als Zielverbindung in der Stoffklasse der Oxidnitride wurde $\text{V}_3\text{O}_3\text{N}_2$ gewählt [36]. Die Synthese verläuft über $\text{VO}(\text{NH}_2)_2$ als Zwischenprodukt (17), welches bereits bei Raumtemperatur einen Teil der gebundenen Amidfunktionen abgibt (18) und bei weiterem Erhitzen auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ sämtlichen Wasserstoff als Ammoniak unter Bildung des gewünschten Nitrides abgibt (19).



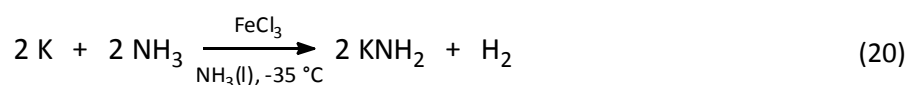
Die Darstellung stellt einen präparativen Kunstgriff dar, da die Sauerstofffunktion bereits im Edukt $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4$ in Form der Vanadylfunktion vorliegt (siehe 3.1.3) und chemisch keine Änderung während der Metathesereaktion erfährt. Die Vorgehensweise einer bereits vorhandenen Sauerstofffunktion ist jedoch nicht nur auf Kationen vom Typ des Vanadyls (etwa TiO^{2+} , UO_2^{2+}) beschränkt. Es findet sich in der Literatur auch ein nicht weiterverfolgter und vielversprechender Ansatz unter Verwendung einer bereits vorhandenen Hydroxofunktion [95].

Aufgrund der nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen und teilweiser Unsicherheit über die Einheitlichkeit der Produkte in den folgenden Experimentkapiteln sind Kurzbezeichnungen für die beschriebenen Produkte und Verbindungen eingeführt worden. Sie sind in jedem Hauptkapitel eines Experimentes definiert (siehe 4.2.1, 4.2.2).

Die verwendeten Chemikalien für die nachfolgend beschriebenen Versuche sind in Tabelle 66 aufgelistet, die Darstellung der einzelnen Vorläufer für die Synthesen wird in Kapitel 3 beschrieben.

4.1.1 In-situ Darstellung von Kaliumamid – KNH_2

Kaliumamid (ebenso Natriumamid) kann in der IAEA direkt aus elementarem Kalium und Ammoniak in Anwesenheit eines Katalysators erzeugt werden (20). Vorteil ist die leichte Separation von in Ammoniak unlöslichen Oxiden und Hydroxiden des Alkalimetalls [104, 175]. Die erhaltene Produktlösung wird direkt nach Filtration weiterverwendet.



Die Reaktion ist thermodynamisch begünstigt, jedoch ausserordentlich langsam unterhalb Raumtemperatur in Abwesenheit von Verunreinigungen oder eines zusätzlichen Katalysators. Die Katalyse dieser Gesamtreaktion war Grundlage umfangreicher Studien, wobei sich nebst Platin Eisenoxid (optimalerweise in hydratisiertem Zustand mit hoher Porosität, „Eisenrost“) [176], Eisensalze [125], hochlegierte Stähle [177] und Raney-Nickel [178] für die genannten Alkalimetalle als sehr wirksam erwiesen.

Eigene Vorversuche haben gezeigt, dass die Verwendung von Stählen wegen Ihrer geringen Oberfläche trotz hoher spezifischer Aktivität keine praktikable Lösung darstellt. Eisenoxid (als rostiges Blech vorgelegt; technisches Material, daher Ni-haltig) und feinverteiltes Nickel als Pulver verunreinigen beide die Lösung durch Bildung einer, anhand seiner grünen Farbe gut erkennbaren, in Ammoniak löslichen Nickelspezies. Platinschwamm zeigte bei Versuchen zur Darstellung von Kaliumamid mit nicht weiter gereinigtem Ammoniak eine ausreichende, jedoch in der IAEA mit über Lithium destilliertem Ammoniak mässige Umsetzungsrate (die Anwesenheit von kleinen Mengen Sauerstoff scheint die Katalysewirkung generell auch bei anderen Übergangsmetallen massiv zu verstärken, der Effekt dürfte ähnlich dem bei technisch eingesetzten Ammoniakkatalysatoren sein [4]).

Die Darstellung des KNH_2 für die Reaktion mit $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ (siehe 4.2.1.1) wurde daher unter Verwendung von $\approx 3.7 \text{ g}$ ($\approx 0.019 \text{ mol}$) Platinschwamm in etwa derselben Gewichtsmenge wie vorgelegtes Kalium hergestellt. Für die folgenden Experimente (siehe 4.2.2.1) ist wasserfreies Eisen(III)-chlorid als ausserordentlich schneller Katalysator angewandt worden. So konnte eine vergleichbare Menge an Kalium wie bei der Reaktion mit Platinschwamm mit $\approx 5 \text{ mg FeCl}_3$ innerhalb von 15 min umgesetzt werden (auch hier weisen die Experimente darauf hin, dass für einen kurzen Zeitraum an Luft exponiertes FeCl_3 eine nochmals deutlich höhere katalytische Wirksamkeit aufweist). Als Produkt erhält man nebst dem Amid in Lösung fein suspendiertes, braun-schwarzes, pyrophores Eisen. Dieses kann mittels Filtration über Silica-Vlies zusammen mit den Verunreinigungen des Alkalimetalls komplett abgetrennt werden.

4.1.2 In-situ Darstellung von Kalium-tetraamidoaluminat – $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$

Unter den im Abschnitt 2.1.1 in Tabelle 1 aufgelisteten löslichen Amidometallaten wurde das von Aluminium ausgewählt. Es stellt vergleichbare Herausforderungen an seine Darstellung wie die anderen löslichen Amidometallate, weist jedoch keine besondere Instabilität oder Toxizität auf. Erste Versuche in der IAEA mit den Amidometallaten zur Darstellung von ternären Metallamiden können daher ohne zusätzliche Gefahr ausgeführt werden.

An die in-situ Darstellung des Amidometallates ist nebst der Voraussetzung einer Reindarstellung auch eine minimale Bildungsgeschwindigkeit sowie Löslichkeit geknüpft. Die Anforderung an die Reaktionsgeschwindigkeit stellt dabei im Moment nur eine Massnahme zum störungsfreien Betrieb von IAEA dar und dürfte mit weiteren Verbesserungen und Erfahrung im Umgang deutlich ausgedehnt werden (siehe 2.4). Die Löslichkeit nahe am Siedepunkt ist aber durch die benötigte Menge für die Folgereaktion sowie dem Volumen an flüssigem Ammoniak im Versuchsaufbau zu $\approx 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ gegeben. Zahlenmässige Angaben zu den Löslichkeiten der Amidometallate liegen nicht vor.

In der Literatur finden sich zusammenfassend zwei grundsätzlich verschiedene Varianten der Darstellung von $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$. Die in der Literatur am häufigsten beschriebene Variante ist die direkte Vereinigung der Elemente in flüssigem Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen (unterschiedliche Temperaturen [37, 179], Gegenwart von Quecksilber zur Amalgamierung [37] und

tribochemische Aktivierung in der Kugelmühle [121]). Die Reaktion in flüssigem Ammoniak ist selbst bei Temperaturen deutlich über dem Siedepunkt langsam hinsichtlich der Bildungsgeschwindigkeit des Amides. So werden bei Raumtemperatur mehrere Tage Reaktionszeit für Mengen im Millimolbereich benötigt [37]. Die Gründe hierfür sind einerseits die auf Aluminium anhaftende Oxidschicht, welche die Autoren mittels Amalgamierung brachen und weiter die zyklische Bildung von Aluminiumamid [83], welches die durch Amalgamierung freigegebenen Stellen dicht bedeckt und sich erst nach und nach unter Bildung des ternären Amides löst und die Oberfläche wieder freigibt. Nebst diesen langen Reaktionszeiten ist die Verwendung von Quecksilber in der IAEA aber praktisch ausgeschlossen wegen des schmalen Temperaturfensters zwischen dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers (-38.84°C) sowie der Siedetemperatur des Ammoniaks (Tabelle 2) und dem in der Tiefkühltruhe auftretenden Temperaturgradienten und der damit verbundenen Notwendigkeit die Solltemperatur tiefer einzustellen. Ein Ansatz bei erhöhter Temperatur ist aufgrund der Druckbeschränkung der Reaktoren (siehe 2.3) nicht möglich.

Daneben ist für die Darstellung von $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$, $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ bzw. $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ die Verwendung der entsprechenden, analogen ternären Hydride beschrieben worden [180, 181], welche direkt mit Ammoniak zu den gewünschten Amidometallaten reagieren. Dieser Ansatz ist ohne weitere Probleme in der Apparatur ausführbar.

Der alternative Ansatz zu den oben genannten Synthesen ist der, im Syntheschema gezeigte, analoge Einsatz der doppelten Umsetzung einer in Ammoniak löslichen Aluminiumverbindung mit Kaliumamid zu $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ (Abbildung 5, Reaktion S III), wobei die Hydridvariante als eine spezielle Form davon gesehen werden kann (nachfolgender Abschnitt c)). Sie lassen sich nach dem Anion bzw. Ligand des Aluminiumvorläufers einteilen, wie im Folgenden detaillierter ausgeführt werden soll:

- a) Lösliche Anionen: Sie umfassen die in flüssigem Ammoniak gut bis ausserordentlich gut löslichen Verbindungen mit den für diese Verbindungen typischen, anorganischen Anionen (Abschnitt 1.1.5).
- b) Unlösliche bis schwerlösliche Salze.
- c) Ligand oder Anion, welches durch Reaktion mit Ammoniak oder Amid flüchtig oder solvensähnlich wird.

Von den unter a) bekannten Anionen kommen in Verbindungen mit Aluminium nur I^- und SCN^- in Frage. Ein wasserfreies (bzw. ohne weiteren Ligand stabilisiertes) Nitrat des Aluminiums ist nur in Form von Nitratokomplexen bekannt, ein entsprechendes Nitrit ist unbekannt [182]. Die Materialien stellen jedoch in Kombination mit flüssigem Ammoniak gefährliche Gemenge dar, weshalb auf Ihre Anwendung verzichtet wird.

$\text{Al}(\text{CN})_3$ als Ammoniakaddukt ist direkt in flüssigem Ammoniak über den Metallaustausch mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ darstellbar [98]. Die Synthese muss allerdings wie die direkte Synthese von $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ aus den Elementen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Ammoniak ausgeführt werden (siehe oben). Die Löslichkeit scheint dabei direkt unterhalb des Siedepunktes noch nicht sehr hoch zu sein, während ein Maximum zwischen Siedepunkt und 0 °C auftritt. Die Löslichkeit nahe Raumtemperatur liegt bei etwa $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Sollte eine vergleichbare Löslichkeit unterhalb des Siedepunktes vorliegen, ist die Mindestkonzentration für eine Folgesynthese nicht ausreichend.

$\text{Al}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_x$ und der verwandte Thiocyanatkomplex $\text{K}_3\text{Al}(\text{SCN})_3$ sind in flüssigem Ammoniak nicht rein erhältlich. Vorlage des Letzteren in flüssigem Ammoniak führt zu einem Gemisch aus $\text{Al}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_x$ und KSCN nach erneutem Einengen [183] (wobei ungeklärt ist, ob in Lösung ein nennenswertes Gleichgewicht besteht). Eine direkte Darstellung von $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{NH}_3$ gelang den

Autoren nicht. Eigene Versuche das $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{NH}_3$ durch Anpassung der Synthese mittels Ligandenaustausch zu gewinnen schlugen ebenfalls fehl.

Der Weg über die Dehydratisierung von einem der $\text{Al}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ ($y = 3 ; 6$) führt zur Zersetzung der Al-Isothiocyanate [184]. Ein Ligandenaustausch gegen mässig basische Liganden ist jedoch möglich. Ein denkbarer Weg ist daher der doppelte Austausch koordinierten Wassers gegen Ammoniak mit Hilfe eines gegenüber Ammoniak schwächeren Liganden. Der direkte Austausch ist aufgrund der hohen Acidität des koordinierten Wassers nicht möglich. Die eigenen Versuche zur Löslichkeit und zum Ligandenaustausch von $\text{Al}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_y$ mit unbekanntem Wassergehalt in flüssigem Ammoniak lieferten grosse Mengen an NH_4SCN , welches klar die Ammonolyse des ursprünglichen Thiocyanates anzeigt, sowie ein schlecht kristallisiertes Nebenprodukt, vermutlich $\text{Al}(\text{OH})_3$.

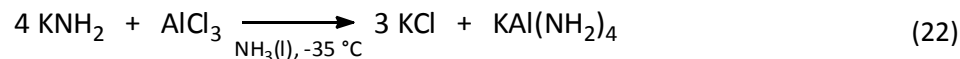
Um Anwendbarkeit des Ansatzes a) zu testen wurde AlI_3 als Edukt verwendet. Dieses ist im Gegensatz zu $\text{Al}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$ einfach rein zu erhalten und das I⁻-Ion zeigt eine sehr geringe Neigung als Ligand zu koordinieren. Ein analoger Syntheseansatz für $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ [128] führte zum gewünschten Ziel. Dennoch wurde die Bildung von mindestens zwei ammonobasischen Aluminiumiodiden beschrieben: $\text{Al}_2(\text{NH}_2)_3\text{I}_3(\text{NH}_3)_6$ und $\text{Al}_2(\text{NH}_2)_5\text{I}(\text{NH}_3)$ [185], wobei die zweite Zusammensetzung amorph anfällt und deshalb nicht unbedingt als Phase verstanden werden kann. Das für die Darstellung mindestens notwendige Verhältnis von KNH_2 zu AlI_3 ist nicht bekannt. Die offensichtliche Vermutung, dass ein Verhältnis $< 3 : 1$ vorgelegt werden muss, ist für die Phasen mit höherem Amidgehalt aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht zwingend. Daher könnte selbst ein Verhältnis $> 3 : 1$ zu $\text{Al}_2(\text{NH}_2)_3\text{I}_3(\text{NH}_3)_6$ bzw. $\text{Al}_2(\text{NH}_2)_5\text{I}(\text{NH}_3)$ als Nebenprodukt führen. Letztere löst sich dann in Gegenwart von KNH_2 zu einem nicht bekannten Amidometallat wieder auf. Da sowohl die genauen Bedingungen als auch die Art des Amidometallates nicht bekannt sind, wurde die Reaktion erneut gemäss (21) ausgeführt.



Für den folgenden Syntheseschritt muss die Lösung frei von KNH_2 sein, da anderenfalls eine unerwünschte parallele Fällung verursacht wird. Die Voraussetzung an die Darstellung ist dementsprechend eine quantitative Reaktion von KNH_2 mit dem Al-Vorläufer. Die Verwendung eines leichten Unterschusses an KNH_2 gegenüber der stöchiometrisch benötigten Menge müsste dann das Amidometallat in Lösung, nebst unumgesetzten, festen $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ bzw. ammonobasischem Al-Iodid erzeugen, welches dann in der IAEA durch Filtration beim Transfer abgetrennt werden könnte. Für die Ausführung der Folgesynthese muss dann jedoch angesichts der geringen Löslichkeit der Übergangsmetallhalogenide eines der Al-Isothiocyanate verwendet werden (siehe 1.1.5). Versuchsweise wurde auch Al-Acetylacetonat mit KNH_2 umgesetzt. Acetylacetonat hat als Chelatligand eine hohe Tendenz in Konkurrenz zum Amidanion zu treten. Da aber Schwermetalle aus Ihren Acetylacetonatverbindungen in flüssigem Ammoniak mittels Amid quantitativ gefällt werden (siehe 3.2.1), besteht die Möglichkeit, dass ein analoger Austausch auch am Aluminium, trotz ausbleibender Fällung als zusätzliche Triebkraft, stattfindet.

Ansatz b) stellt vor allem ein kinetisches Problem dar. Selbst als unlöslich eingestufte Verbindungen gehen in einem gewissen Umfang in Lösung und können dann reagieren. So wird etwa für die Darstellung von $\text{K}_3\text{Ti}(\text{SCN})_6$ das als unlöslich beschriebene Titan(III)-Sulfat mit KSCN in Ammoniak während 10 d bei 0 °C umgesetzt [70].

Um dennoch innerhalb kurzer Zeit einen solchen Ansatz auszuführen wurde Cl⁻ als Anion gewählt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Nebenproduktes (K_L(KCl, -34 °C) = 1.651·10⁻² mol/l [186]) bei mässiger Löslichkeit des AlCl₃ [187] sollte die Reaktion analog der für KNH₂ und AlI₃ erwarteten nach (22) verlaufen.



Wenn die Löslichkeit des Amidometallates nahe dem Siedepunkt ausreichend hoch ist (siehe oben), wird die Verunreinigung durch KCl im Prozentbereich oder geringer ausfallen. Dies würde eine Folgesynthese trotz einer Verunreinigung durch mitgefälltes Übergangsmetallchlorid erlauben, da diese proportional zum Verhältnis Amidometallat zu Cl⁻ anzunehmen wäre.

Bestünde das Produktgemisch, wie erwartet, lediglich aus KAl(NH₂)₄ und KCl, könnte aus dem eingeeengten Filtrat durch Bestimmung des K- und Cl-Gehaltes (über das bekannte Löslichkeitsprodukt des KCl) die Löslichkeit von KAl(NH₂)₄ bestimmt werden.

Die Variante c) stellt die grösste Anzahl an Optionen zur Verfügung und beinhaltet mögliche Anionen wie Nitrid, Hydrid (im Speziellen in Form Ihrer anionischen Aluminiumkomplexe) sowie Verwendung von Organoaluminiumverbindungen (etwa Triethylaluminium oder Tris(dimethylamino)aluminiumdimer), bei welchen vermutlich relativ reine Produkte erhalten werden können.

Die Darstellung der Alkali-amidoaluminat speziell für LiAl(NH₂)₄ unter Verwendung von Hydridoaluminaten ist in der Literatur ausführlich beschrieben [180]. Die analoge Reaktion mit Na- bzw. weiteren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalanaten ist dagegen nicht weiter beachtet worden trotz grossem Interesse sowohl an den Alanaten als auch Amidoaluminaten als potentielle Wasserstoffspeicher [188]. Hierfür dürfte die eingeschränkte Zugänglichkeit zu weiteren verantwortlich sein.

Für den Ansatz unter Verwendung von AlI₃ wurde dieses in Form von AlI₃(NH₃)₆ (siehe 3.1.1) vorgelegt, um keine Verdampfung durch die starke Wärmeentwicklung bei der Bildung des Ammoniakates zu verursachen. Entsprechend obigen Überlegungen wurde ein Unterschuss an KNH₂ vorgelegt (KNH₂/AlI₃(NH₃)₆ = 3.75).

(Experiment 1304110): Im Schlenkrundkolben werden 0.273 g (0.007 mol) Kalium, gelöst in flüssigem Ammoniak, in Gegenwart eines rostigen Stahlblechs (≈ 2 · 3 cm) bei -33 °C zu KNH₂ umgesetzt. Nach beendeter Reaktion werden 0.9541 g (0.0019 mol) AlI₃·6NH₃ im Ar-Gegenstrom hinzugegeben und unter Rühren bei RT eingeeengt.

Das zugegebene AlI₃(NH₃)₆ schien sich dabei nicht zu lösen, was bei der bekannten hohen Löslichkeit von AlI₃(NH₃)₆ auf eine sofortige Fällung von nichtlöslichen ammonobasischen Al-Verbindungen zurückgeführt wird. Das erhaltene Produkt zeigte sich unter dem Lichtmikroskop als homogene, farblose und kristalline Masse.

Das Diffraktogramm des Produktes (Abbildung 24) weist ein Linienmuster auf, das sich weitgehend dem KI zuordnen lässt. Deutlich erkennbar ist aber auch der zusätzliche amorphe Anteil, welcher einen zu grösseren Winkeln abfallenden Untergrund verursacht. In der Basislinie lassen sich zwei weitere, sehr schwache Reflexe ausmachen, welche sich nicht zuordnen lassen.

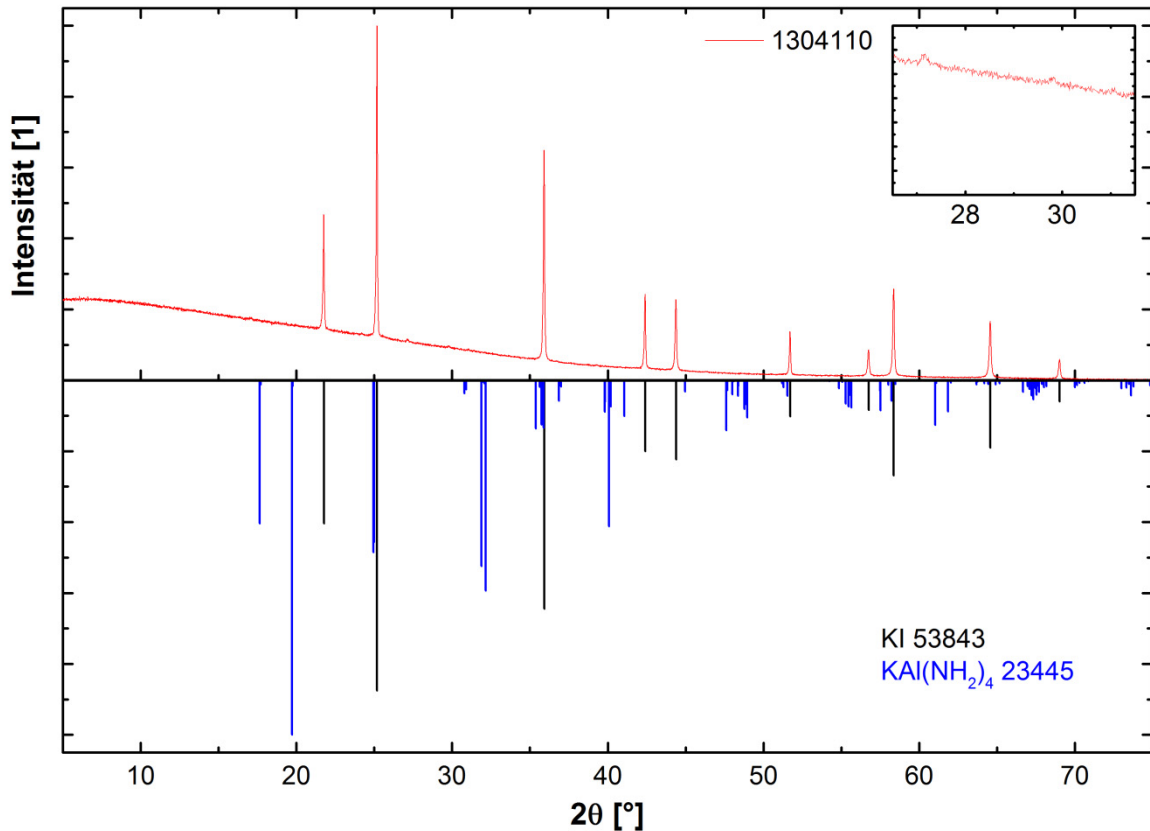


Abbildung 24 Produktdiffraktogramm von Experiment 1304110

Unten sind die theoretischen Linienmuster für KI und KAl(NH₂)₄ angegeben. Die Vergrößerung oben rechts zeigt die sehr schwach ausgeprägte Reflexe, welche keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten.

Da das eigentlich gewünschte Produkt eine Löslichkeit in Ammoniak aufweist, müsste sich (wie sich auch bei den folgenden Versuchen gezeigt hat) dieses ebenfalls als kristalline Phase zeigen. Auch findet sich kein überschüssiges KNH₂. Daher wird angenommen, dass zwar eine quantitative Reaktion stattgefunden hat, sich nebst dem KI jedoch ein nichtkristallines Produkt im Sinne eines schwerlöslichen, ammonobasischen K-Al-Iodides gebildet hat. Unter Umständen führt ein mildes Tempern oder langsamere Reaktion zu einer Kristallisation des Produktes.

Der analoge Ansatz in praktisch stöchiometrischen Mengen mit 1.622 g (0.005 mol) Al(Acac)₃ und 0.770 g (0.020 mol) Kalium (Experiment 1309110) ergibt eine klare Lösung bei -33 °C, welche beim Einengen ein farbloses Produkt liefert. Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 25) zeigt ein vollständig amorphes Material im Vergleich mit dem Diffraktogramm des aus flüssigem Ammoniak umkristallisierten KAcac(NH₃)_y (Experiment 1309090).

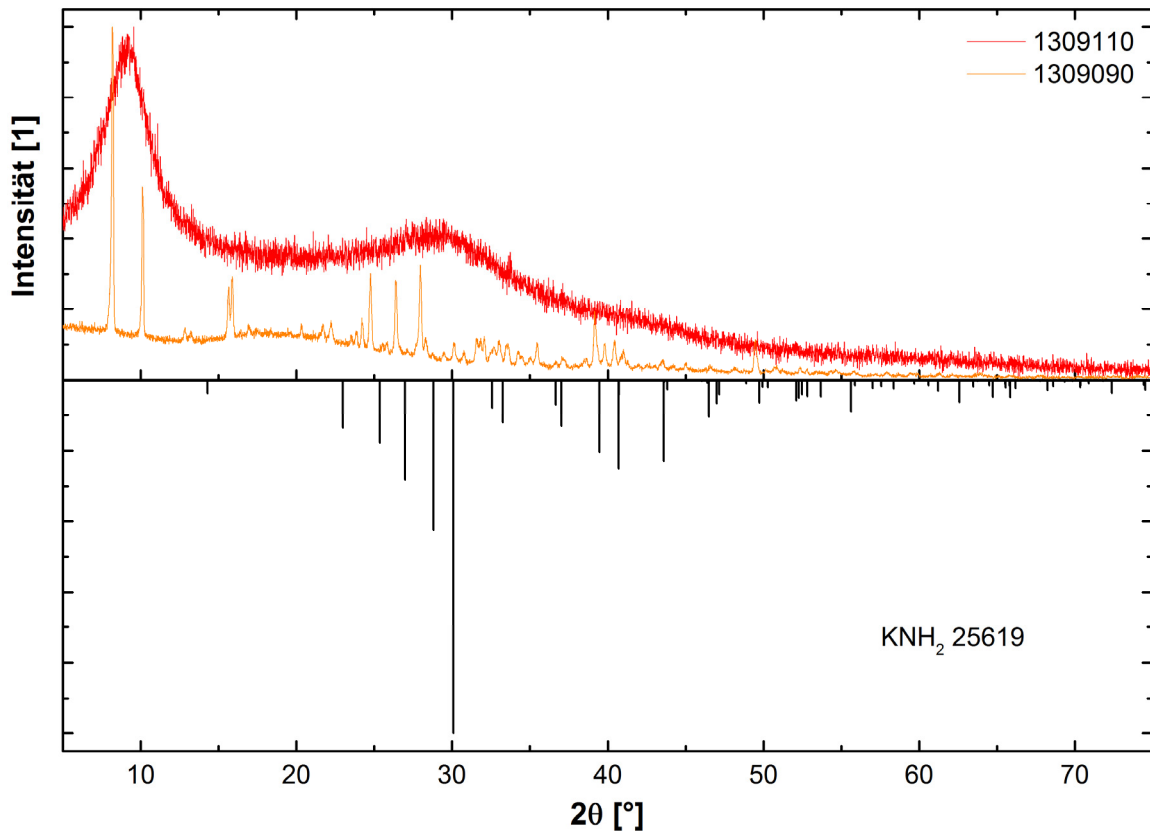


Abbildung 25 Diffraktogramm von Experiment 1309110

Im Vergleich mit aus flüssigem Ammoniak rekristallisiertem $\text{KAcac}(\text{NH}_3)_y$ (Experiment 1309090) und dem theoretischen Linienmuster von KNH_2 . Die beiden verbreiterten Intensitätsbereiche liegen in den Winkelbereichen, in welchen die Hauptintensitäten der Edukte liegen.

Die beiden verbreiterten Regionen (Maxima $\approx 9.25^\circ$ und $\approx 29.8^\circ$) sind in guter Übereinstimmung mit den Reflexbereichen des kristallinen $\text{KAcac} \cdot y\text{NH}_3$ bzw. KNH_2 . Auch hier ist die Phasenseparation entweder gehemmt oder bei beiden ist die Kristallisation unvollständig verlaufen (siehe 3.2.1). Eine entsprechende Übereinstimmung mit $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ ist nicht gegeben. Der Ansatz der doppelten Umsetzung mit Acetylacetonat als Anion dürfte sich daher auf schwerlösliche Amide beschränken.

Vorversuche zur Darstellung von $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ durch Reaktion mit AlCl_3 zeigten, dass die Reaktion schnell (im Bereich von ≈ 60 min) unter Bildung eines Niederschlages stattfindet. Um den Gehalt an Chlorid in Lösung bzw. die Löslichkeit von $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ zu bestimmen, müssen die Nebenprodukte der Synthese abgetrennt werden, was sich in Schlenktechnik nur schwierig machen lässt. Daher wurde der Versuch in der IAEA ausgeführt. Dies ermöglichte zusätzlich noch Komponenten von der IAEA und deren Handhabung zu testen (CTV und Ventilspindel mit Förderspitze).

(Experiment 1308220): Im Handschuhkasten werden 4.5474 g (0.1163 mol) Kalium als kompaktes Stück abgewogen und zusammen mit wenig FeCl_3 in R1 gegeben. Die Steigleitung wird mit Silica-Vlies als Filtereinsatz versehen. Auf den Deckel wird ein CTV befüllt mit 4.0272 g (0.0302 mol) AlCl_3 montiert und der Reaktor nach Einbau mit Argon zur Inertisation gespült.

Nach Befüllung von R1 mit etwa 100 ml flüssigem Ammoniak startet sofort eine stürmische Reaktion, welche nach 3 – 4 min unter stetigem, starken Rühren beendet ist und eine farblose, schwach trübe Lösung hinterlässt. In diese Lösung wird aus dem CTV das AlCl_3 in einer Portion zugegeben, wobei unter Aufschäumen (vermutlich an den Granülen lokales Ammoniak siedet) eine feine Dispersion

resultiert. Die optische Dichte der Dispersion nimmt während etwa 30 – 40 min massiv zu bei gleichzeitiger Vergrößerung des Niederschlages.

Nach Transfer der Produktlösung in R2 wird eine klare Lösung erhalten. Diese wird bei Raumtemperatur eingengt, wobei ein farbloses, kristallines Produkt anfällt. R2 wird nach beendetem Verdampfen des Ammoniaks verschlossen wieder in den Handschuhkasten zur Entnahme des Produktes gebracht.

Abbildung 26 zeigt das Diffraktogramm des erhaltenen Produktes im Vergleich mit dem theoretischen Linienmuster. Erkennbar ist eine deutliche Abweichung der Reflexlagen von den erwarteten Werten. Die Abfolge der Verschiebungen ist jedoch nicht regelmässig über den Winkelbereich und stellt daher kein Messartefakt dar. Offenbar ist die erhaltene Phase strukturell leicht modifiziert (Phasenbreite, denkbar ist z.B. ein Cl⁻-Einbau in Substitution der NH₂⁻-Funktion), da sich kein grundsätzliche neues Reflexmuster bildet. Schliesslich könnten auch die Literaturdaten mit Fehlern behaftet sein.

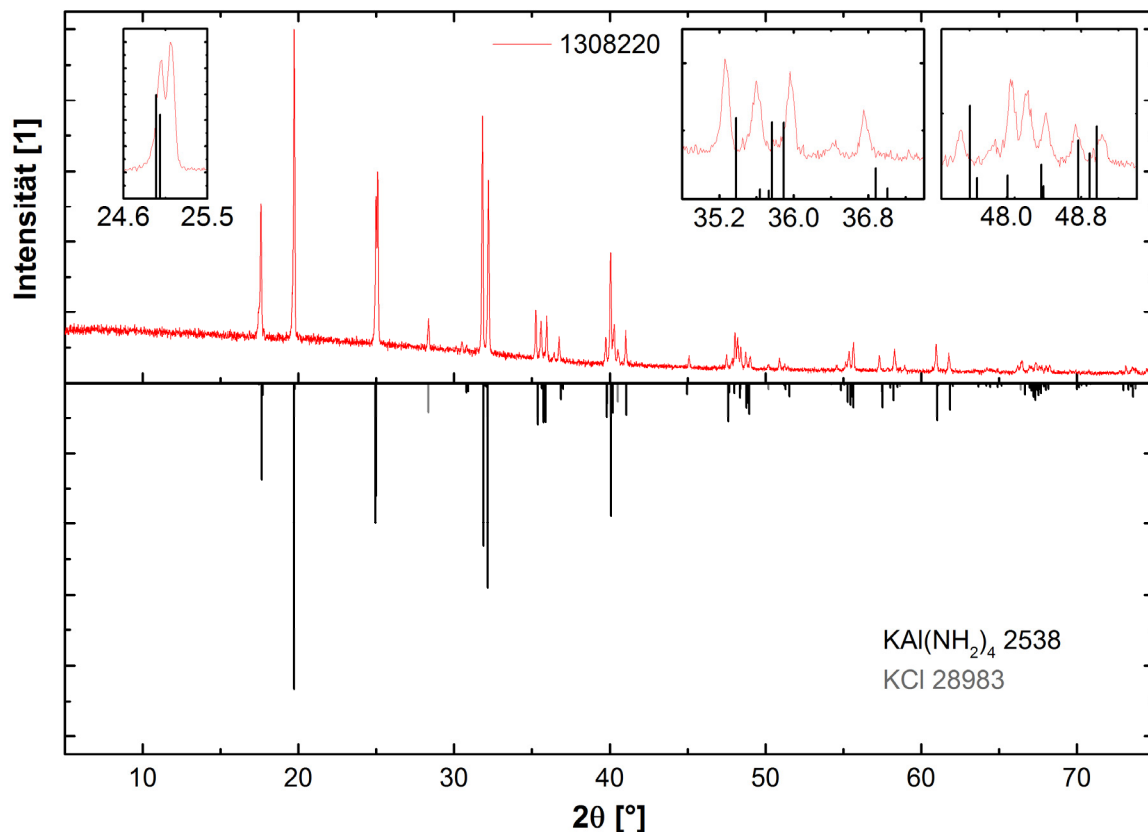


Abbildung 26 Diffraktogramm des erhaltenen Produktes von Experiment 1308220. Die Vergrößerungen zeigen die Verschiebungen der Reflexlagen zwischen den gemessenen Intensitäten und dem theoretischen Linienmuster.

Die Elementanalyse (Tabelle 27) zeigt nebst dem erwarteten H/N-Verhältnis (2 : 1 für NH₂⁻) einen deutlichen K-Überschuss, welcher bereits auf eine eher geringe Löslichkeit von KAl(NH₂)₄ hinweist. Der N-Gehalt schwankte zwischen zwei verschiedenen Messungen, was eventuell auf eine Inhomogenität des Produktgemenges hindeutet. Allerdings konnte bei der K-Bestimmung keine entsprechende Beobachtung gemacht werden.

Der gemessene Cl⁻-Gehalt weist eine sehr starke Schwankung auf. Zusätzlich ist eine starke Abweichung von der Ladungsneutralität für die vorgefundenen Elementverhältnisse vorhanden. Bei der Bestimmung des Phasenverhältnisses zwischen KCl und KAl(NH₂)₄ über das K/N-Verhältnis bzw.

über das K/Al-Verhältnis findet sich eine grosse Diskrepanz (Tabelle 28), welche bei grösserem Cl⁻-Gehalt geringer wird. Dies gilt ebenfalls für die Ladungsneutralität. Die Vermutung liegt daher nahe, dass der Cl⁻-Gehalt zu gering bestimmt wurde bzw. die Methode nicht geeignet war. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten bei gleichbleibenden Gehalten an den bestimmten Komponenten müssten ≈ 3.5 Gew.-% Chlorid nebst dann ≈ 18.8 Gew.-% Aluminium im Produkt vorliegen. Dies würde sich dann auch mit dem über das K/N-Verhältnis vorgefundenen Phasenverhältnis zwischen KCl und KAl(NH₂)₄ decken.

Tabelle 27 Elementanalyse des Produktes von Experiment 1308220

Element		K	C	H	N	Cl	Summe	Al ¹⁾	Ladungsdifferenz ²⁾
ω_M [%]		32.83	0.20	5.58	39.11	1.99	79.70	20.30	0.24 (oC)
Atomverhältnis	n/K	:= 1	0.02	6.59	3.32	0.07		0.90	0.32 (mC(IV))
	n/N	0.30	0.01	1.98	:= 1	0.02		0.27	
	n/Al	1.12	0.02	7.36	3.71	0.07		:= 1	

¹⁾ Der Al-Gehalt wurde nicht bestimmt sondern als Differenz der Messwerte zu 100 % berechnet ²⁾ Die Ladungsdifferenz ist ohne (oC) bzw. mit dem bestimmten C-Gehalt in der maximalen Wertigkeit IV (mC(IV)) berechnet worden

Um die Löslichkeit zu bestimmen, wurde daher der über den K- bzw. N-Gehalt ermittelte Phasenanteil verwendet. Die bestimmte Löslichkeit fällt dabei in den Bereich der unteren Grenze für die Anwendung zur Folgesynthese aus.

Tabelle 28 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von KAl(NH₂)₄

	Elemente ¹⁾	KAl-Amid	KCl	$K_L(KAl(NH_2)_4)$ [mol ² /l ²]	Löslichkeit KAl(NH ₂) ₄ [mol/l]
Phasenanteil	K/N	0.83	0.17	0.08	0.29
	K/Al	0.90	0.10	0.14	0.38

¹⁾ Erläuterungen siehe Text

Als Konsequenz der gefundenen Verhältnisse ist dieser Syntheseansatz für die Darstellung von KAl(NH₂)₄ aufgrund des hohen Cl⁻-Gehaltes eher ungeeignet. Da die ermittelte Löslichkeit nahe an den eingesetzten Stoffmengen der Synthese liegt, besteht die Möglichkeit, dass die tatsächliche Löslichkeit höher als bestimmt ist. Sollte dies der Fall sein, würde dann auch eine Erhöhung der Konzentration der Produktlösung den Cl⁻-Gehalt weiter zurückdrängen. Unklar ist, ob sich in nennenswertem Umfang Chlorid in KAl(NH₂)₄ einbaut. Die Analysen erlauben hierzu bisher keine Aussagen.

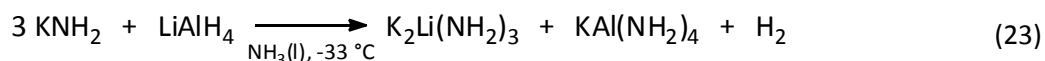
Unter den binären Aluminiumverbindungen wurde weiter versucht AlN mit KNH₂ zum Umsatz zu bringen. AlN kann gegenüber flüssigem Ammoniak, aufgrund des N³⁻-Anions, als starke Base (Superbasen) auftreten.

Der Ansatz ist daher die Annahme einer Protonierung des Anions durch flüssigen Ammoniak unter Bildung des Aluminiumamides und NH₂⁻.

Statt KNH₂ als Edukt in die Reaktion einzutragen wurde Kalium mit etwas FeCl₃ in-situ in Anwesenheit der binären Aluminiumverbindung dargestellt (siehe 4.1.1). Die Reaktionen liefen jedoch nicht merklich innerhalb eines Zeitraumes von 2-3 h ab. Das erhaltene Produktgemenge zeigt zumindest

im PXRD keine Anteile an $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ am Gemenge und besteht lediglich aus dem Startmaterial und KNH_2 .

Die analoge Reaktion mit AlH_3 wurde aufgrund der schwierigen Handhabung in der IAEA (siehe 2.4) nicht durchgeführt. LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 sind jedoch direkt verfügbar und unproblematisch im Umgang. Ein analoges KAlH_4 muss jedoch erst vorgängig bereitgestellt werden und zeigt bereits eine deutlich verringerte thermodynamische Stabilität; ausserdem ist es sehr anfällig für Oxidationen durch Sauerstoff [189]. Da keine quantitativen Angaben zur Löslichkeit der Amidoaluminat vorliegen, wurde der direkte Ansatz der Bildung von $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ in Abklärung seiner Löslichkeit durchgeführt; zudem wurde auch die Reaktion von LiAlH_4 mit KNH_2 mit dem Ziel einer Ummetallierung nach (23) versucht.



$\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$ wird ebenso wie $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ als schwer- bis unlöslich eingestuft [67, 92, 126]. Wenn ein Unterschied zwischen diesen Verbindungen hinsichtlich ihrer Löslichkeit vorliegen würde, könnte man diesen zur Darstellung von löslichen Amidoaluminaten durch Gleichgewichtsverschiebung heranziehen. Unklar sind jedoch die Geschwindigkeitsverhältnisse, welche experimentell ermittelt werden müssten.

(Experiment 1309112 & 1309120): Jeweils etwa 0.2 g NaAlH_4 bzw. LiAlH_4 werden im Schlenkkolben vorgelegt und flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Die Reaktion setzt selbst bei -78°C sofort ein, begleitet von einer starken Gasentwicklung. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird die Dispersion eingeeengt, wobei ein bei graues (NaAlH_4) bzw. farbloses Produkt (LiAlH_4) anfällt.

Das Produkt der Reaktion von NaAlH_4 ist ein Gemenge metallischer nebst farblosen Partikeln. Die Diffraktogramme der beiden Produkte (das Produkt von LiAlH_4 (Experiment 1309120) ist in Abbildung 27 als Referenz dargestellt) zeigen jeweils das entsprechende ternäre Alkalimetallamidoaluminat an, bei $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ findet sich zusätzlich noch metallisches Al.

(Experiment 1309121): Für die Ummetallierung wurden ≈ 0.19 g (≈ 0.01 mol) LiAlH_4 zusammen mit 0.585 g (0.015 mol) Kalium mit einer geringen Menge FeCl_3 im Schlenkkolben umgesetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung und Entfärbung der Suspension wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eingeeengt. Es resultierte ein praktisch farbloses Produkt (Fe und Fe-Verbindungen als Verunreinigung).

Das Diffraktogramm der Reaktion (Experiment 1309121, Abbildung 27) ist zum Vergleich mit dem Diffraktogramm von $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ (Experiment 1309120) unterlegt. Das Produktgemenge beinhaltet nebst amorphen Anteilen kristalline Komponenten, wovon KNH_2 den Hauptteil stellt. Die weitere(n) kristallinen Phasen lassen sich keinen beschriebenen Verbindungen (etwa K-Li-Amiden oder $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$) zuordnen und es liegt ebenfalls kein $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ mehr vor, was eindeutig eine Reaktion anzeigt. Die gebildeten Produkte sind schwerlöslich und möglicherweise in ihrer Bildung kinetisch gehemmt, was zur Bildung des amorphen Anteils führt (sehr langsame Kristallisation).

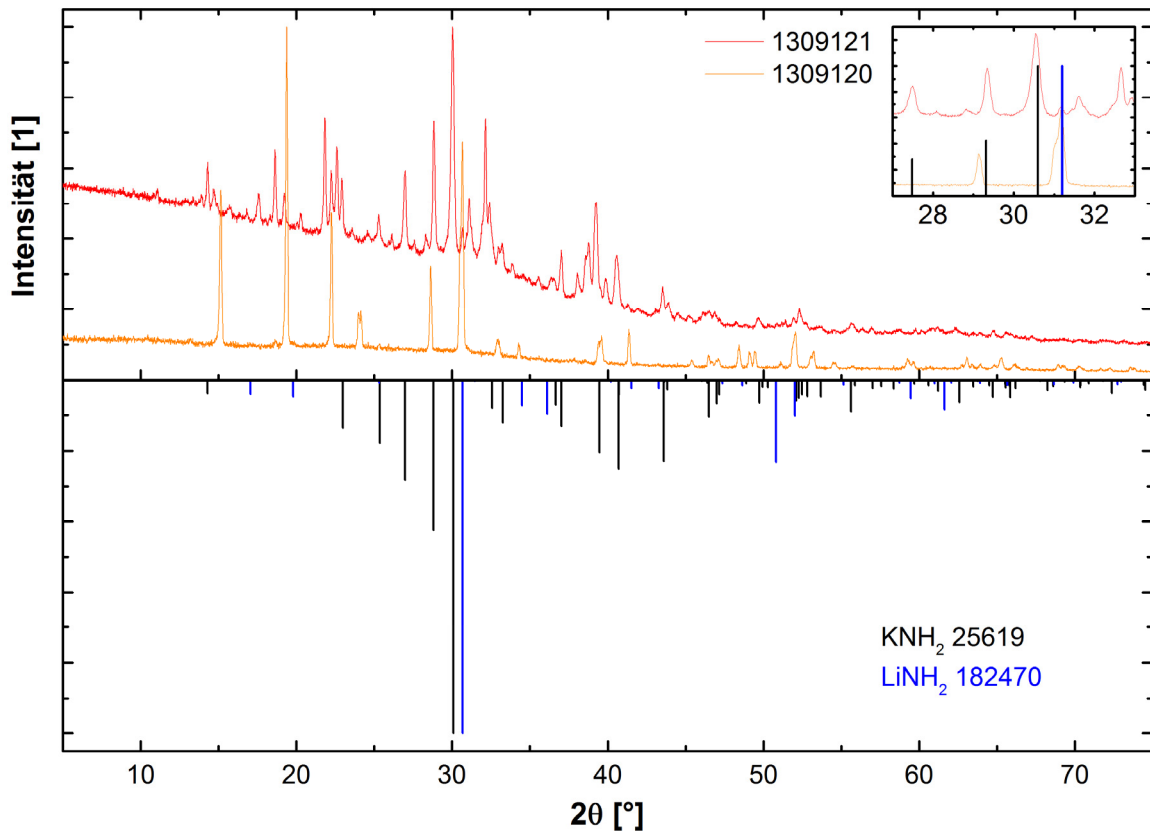


Abbildung 27 Diffraktogramm von Experiment 1309121

Dem Produkt der Ummetallierung (Experiment 1309121) ist das gemessene Diffraktogramm von $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ (Experiment 1309120) unterlegt. Im Produktgemenge kann KNH_2 und möglicherweise eine geringe Menge LiNH_2 identifiziert werden. Es finden sich jedoch keine bekannten K-Li-Amide.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass das gewünschte Kation des Amidoaluminates bereits im Starhydrid vorliegen oder als Amid parallel mit AlH_3 in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden muss. Man erhält dann ein phasenreines Amid bzw. kann dieses von Nebenprodukten ohne weitere Schwierigkeiten durch Filtration abtrennen.

Hinsichtlich der Löslichkeit scheinen die Amidoaluminat von Lithium bis Kalium generell für die Verwendung in der IAEA ungenügend löslich zu sein, gerade aber bei $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ müsste erst noch die verbesserte Reindarstellung und anschließende Charakterisierung für mehr Klarheit sorgen.

4.2 Experimente

4.2.1 Kalium-amidonitridocobalt(III)

Der eigentlichen Synthese geht die Darstellung von KNH_2 entsprechend dem in 4.1.1 beschriebenen Vorgehen voraus. Die Synthese wurde analog [31, 32] ausgeführt. Die Vorläufer-Verbindung für Cobalt ist das in 3.1.2 beschriebene $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$.

Der Überschuss an KNH_2 wurde für die Reaktion mit 20 Mol-% angesetzt und ist damit deutlich grösser als der in der Literatur verwendete Überschuss von 12 Mol-%. Der Überschuss scheint keinen Einfluss auf die Zielverbindung hinsichtlich der aufgenommenen Menge an KNH_2 zu haben und sollte daher die Reaktion nicht weiter stören. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt, welche aufgrund apparativer Bedingungen (siehe 2.4) von Vorteil wäre.

Tabelle 29 Bezeichnungen der erhaltenen Syntheseprodukte

Verbindung/Produkt	Bedingung	Kurzbezeichnung
Kalium-amidonitridocobalt(III)		KANCO
Synthesenebenprodukt		NP KANCO
Thermolyseprodukt von KANCO	200 °C	KANCO 200
	400 °C	KANCO 400

4.2.1.1 Synthese Stammmaterial – KANCO

Für die Synthese werden 3.396 g (0.087 mol) Kalium (von anhaftendem Öl durch Waschen mit *n*-Hexan befreit, anschliessend im Vakuum getrocknet) zusammen mit 3.768 g (0.019 mol) Platinschwamm in R3 im Handschuhkasten vorgelegt. Der Reaktor wird unter Ausschluss von Atmosphärgasen in IAEA eingebaut.

Nach Befüllung des Reaktors mit ≈ 100 ml flüssigem Ammoniak setzt die Reaktion unter Gasentwicklung ein, wobei das Ende der Reaktion nach etwa 6 h durch die vollständige Entfärbung der Lösung angezeigt wird. Die erhaltene KNH_2 -Lösung wird abschliessend von R3 nach R2 transferiert.

Parallel dazu werden in R1 unter Luftzutritt ≈ 3.5 g (0.01 mol) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ (siehe 3.1.2) als Pulver über einen Einwurfstutzen befüllt. Der Reaktor wird anschliessend durch mehrmaliges Evakuieren und Fluten mit Argon mit einer inerten Atmosphäre versehen und ebenfalls mit ≈ 100 ml flüssigem Ammoniak befüllt. Die Lösung wird während ≈ 30 min tropfenweise zu der in R2 vorgelegten KNH_2 -Lösung eingetragen, wobei sofort ein rötlich-brauner Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Eintragung von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ wird das suspendierte Produkt noch während etwa 3 h im Kontakt mit der Mutterlauge belassen. Die Farbe des Produktes änderte sich dabei in ein Violett-Braun. Anschliessend wird die Suspension in den Filter F transferiert und nach beendeter Filtration das Produkt mit ≈ 75 ml Ammoniak gewaschen. Die abfiltrierte Lösung ist klar und schwach braun gefärbt.

Aufgrund von Manipulationsfehlern konnte nur etwa die Hälfte des eingesetzten $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ zur Reaktion gebracht werden.

Das zu Beginn braune Produkt ändert bereits nach beendeter Filtration seine Farbe an den Rändern der Probe zu Schwarz. Die Farbänderung ist von einem Volumenverlust begleitet. Diese Prozesse

kamen nach etwa 12 h zu einem Ende, wobei die Probe grosse Schwundrisse aufwies. Das Ende der Gasabgabe wurde über die Gewichtskonstanz des Präparates nach 24 h festgestellt.

4.2.1.2 Charakterisation KANCO

Die nicht-transferierten Rückstände von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ zeigen nach dem Verdampfen des Ammoniaks keine Hinweise auf eine Ammonolyse.

Das aus dem Filtrat auskristallisierte Nebenprodukt detoniert bei Kontakt mit Luft. Unter dem Lichtmikroskop finden sich mindestens zwei unterschiedliche Kristallformen, beide von farblosen Verbindungen, nebst kleinen Mengen einer schwarzen Komponente (vermutlich mitgerissenes Hauptprodukt).

Das Diffraktogramm (Abbildung 117, siehe 8.3) zeigt nebst KNH_2 Hinweise auf KNO_3 . Eine vollständige Zuordnung der gemessenen Reflexlagen zu bereits bekannten kristallinen Verbindungen war nicht möglich.

Das erhaltene Produkt KANCO lässt sich zerreiben und zeigt an Luft ein stark pyrophores Verhalten. Selbst bei geringem Kontakt mit Luft entzündet sich das Material unter rot-violetter Feuererscheinung.

4.2.1.2.1 Diffraktometrie

Das Diffraktogramm des Produktes (Abbildung 28) zeigt, dass der grösste Teil des Produktes amorph ist; nur ein kleiner Teil, vermutlich mitgefälltes KNH_2 , zeigt eine geringe Kristallinität.

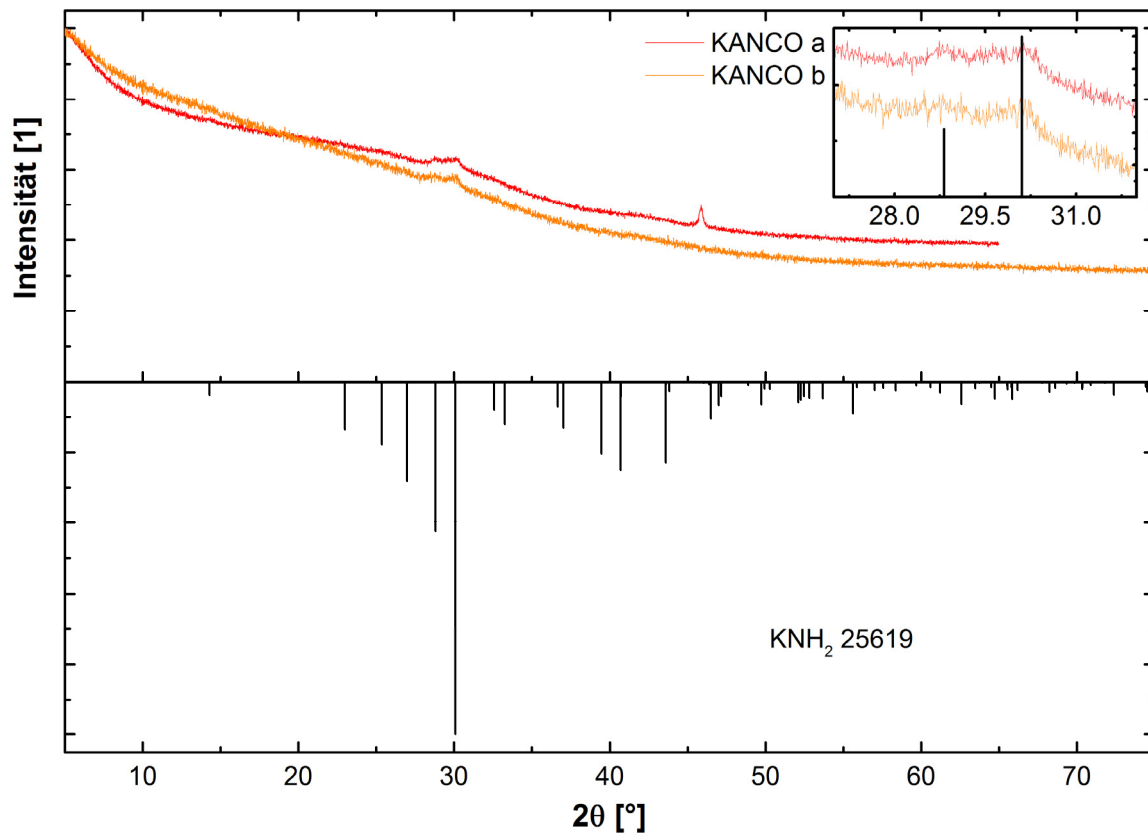


Abbildung 28 Diffraktogramm von KANCO

Die gemessenen Diffraktogramme KANCO a bzw. KANCO b sind von unterschiedlichen Produktfragmenten aufgenommen. Die Vergrößerung zeigt den Bereich zwischen $27 \leq 2\theta \leq 32^\circ$. Der Reflex bei $\approx 46^\circ$ ist auf ein Messartefakt zurückzuführen.

4.2.1.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (Tabelle 30) zeigt eine starke Abweichung der Messwerte gegenüber den Erwartungswerten. Das Produkt ist nicht-stöchiometrisch und deutet damit entweder auf eine Verbindung mit variablem K- und Co-Gehalt oder auf ein Gemenge verschiedener Verbindungen hin. Das K/Co-Verhältnis ist trotz des massiven Überschusses von KNH_2 kleiner als erwartet. Der beobachtete Reaktionsverlauf bestätigt im Vergleich mit der Literatur, dass die direkte Reaktion der Edukte hin zu $\text{K}_3\text{Co}_2(\text{NH})_3(\text{NH}_2)_3$ erst bei längeren Reaktionsdauern und möglicherweise höheren Temperaturen stattfindet. Interessant ist das kleinere gefundene H/N-Verhältnis von 1.16 in der 1. Messung, welches auf einen bereits weiter fortgeschrittenen Abbau der Amid-Funktionen hinweist. Die Messung des CHN-Gehaltes wurde nach 6 Monaten erneut wiederholt (2. Messung), wobei speziell für Wasserstoff ein deutlich verringerter Wert gefunden wurde. Mögliche Erklärungen hierfür sind einerseits, dass das Produkt eine messbare Inhomogenität aufweist oder andererseits tatsächlich eine weitere Gasabgabe bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Das H/N-Verhältnis der 2. Messung liegt bei 0.83 und der Vergleich der dann zusätzlich abgegebenen Mengen an Stickstoff resp. Wasserstoff zeigt, dass mehr Wasserstoff abgebaut worden ist, als es dem Ammoniakanteil entspricht.

Unklar ist, ob die Differenz der Summe über die Messwerte durch eine weitere chemische Spezies, wie etwa Sauerstoff oder einen systematischen Messfehler verursacht wird. Sollte tatsächlich Sauerstoff in dem Produkt enthalten sein, liegt mit einem O/Co-Verhältnis von 0.4 eine signifikante Menge vor. Sauerstoff lag in den eingebrachten Verbindungen in Form von NO_3^- vor und wurde als mögliche Verunreinigung beschrieben [24]. Eine Zersetzung von NO_x -Spezies in der TG-MS (Abbildung 31) konnte nicht beobachtet werden. Die reduzierenden Bedingungen bei der Thermolyse, welche auch zur Bildung von metallischem Cobalt führten (siehe 4.2.1.5), schliessen jedoch einen Abbau ohne Bildung nitroser Spezies nicht aus. Das Produkt zeigt weiter eine geringe Verunreinigung durch Kohlenstoff in bisher nicht bekannter (vermutlich elementarer) Form (siehe 3.1.2).

Tabelle 30 Elementaranalyse von KANCO

Element		K	Co	C	H	N	Summe	O ¹⁾
ω_E [%]		35.7	35.9	-	2.76	25.6		-
ω_M [%]	1. Messung	33.4	43.0	0.32	1.47	17.72	95.9	4.1
	2. Messung	-	-	0.21	1.02	17.08		
Atomverhältnis n/Co ²⁾		1.17	:= 1	0.04	2.00	1.73		0.4

¹⁾ Der O-Gehalt wurde nicht bestimmt sondern als Differenz der Messwerte auf 100 % berechnet ²⁾

Die Atomverhältnisse sind nach den Werten der 1. Messung berechnet worden

4.2.1.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von KANCO zeigt lediglich zwei sehr schwach ausgeprägte Banden bei 1213.86 und 1154.55 cm^{-1} . Analog zu den IR-Spektren von KVART und seinen Thermolyseprodukten kann die Bande bei 1213.86 cm^{-1} als NH^2 -Schwingung zugeordnet werden. Auffallend ist die generelle Abwesenheit weiterer Banden. Offen ist, ob tatsächlich noch NH_γ -Funktionen im Produkt vorhanden sind, oder ob Nitrid und Hydrid nebeneinander vorliegen, was durch die TG-MS-Messung gestützt wird (Abbildung 31).

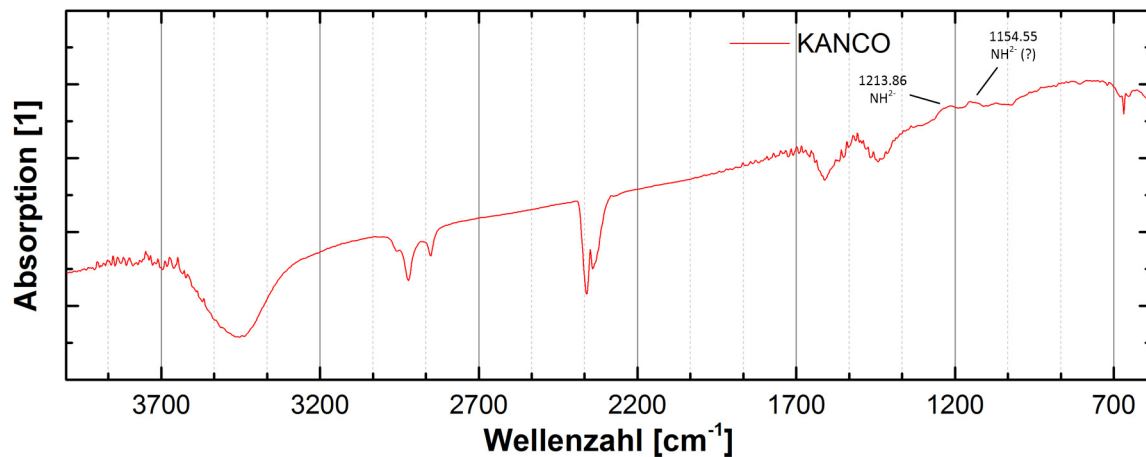


Abbildung 29 IR-Spektrum von KANCO

4.2.1.2.4 XPS-Spektroskopie

Es gelang aus bisher unbekanntem Gründen nicht, den Oxidationszustand von Co sowie die Stickstofffunktionen mittels XP-Spektroskopie zu bestimmen. Die Probe ergab kein vom Messuntergrund klar unterscheidbares Messsignal. Weitere Versuche bzw. Ursachensuche stehen hier noch aus.

4.2.1.2.5 Thermische Analyse

Die DTA-TG-Messung von KANCO zeigt bis etwa 230 $^{\circ}\text{C}$ zumindest zwei exotherme Reaktionen (Abbildung 30). Die erste Reaktion beginnt gleich oberhalb von Raumtemperatur und weist damit auf eine chemische Labilität hin, die auch die bei Raumtemperatur gealterte zeigt (siehe 4.2.1.2.2). Die zweite Reaktion bei 135.3 $^{\circ}\text{C}$ hebt sich zwar nicht stark von der Basislinie ab, allerdings zeigt der Verlauf der TG-Kurve, dass ein weiterer Massenverlust auftritt. Das breite stark abfallende DTA-Signal zwischen $\approx 250 - 330$ $^{\circ}\text{C}$ ist aufgrund des begleitenden Massenverlustes sehr wahrscheinlich auf auch eine endotherme Abbau-Reaktion zurückzuführen. Das Minimum bei ≈ 335 $^{\circ}\text{C}$ deckt sich gut mit dem Schmelzpunkt von KNH_2 bei 329 $^{\circ}\text{C}$ [190], wobei das Schmelzen von KNH_2 von einer Zersetzung in die Elemente und damit von einer Gasentwicklung begleitet ist.

Die TG-Kurve ist bei 400 $^{\circ}\text{C}$ noch nicht gegen einen Endwert konvergiert. Die Thermolyse von KANCO bei 400 $^{\circ}\text{C}$ (siehe 4.2.1.5) liefert praktisch reines Cobalt als Endprodukt. Es handelt sich offenbar um einen kinetisch deutlich gehemmten Prozess.

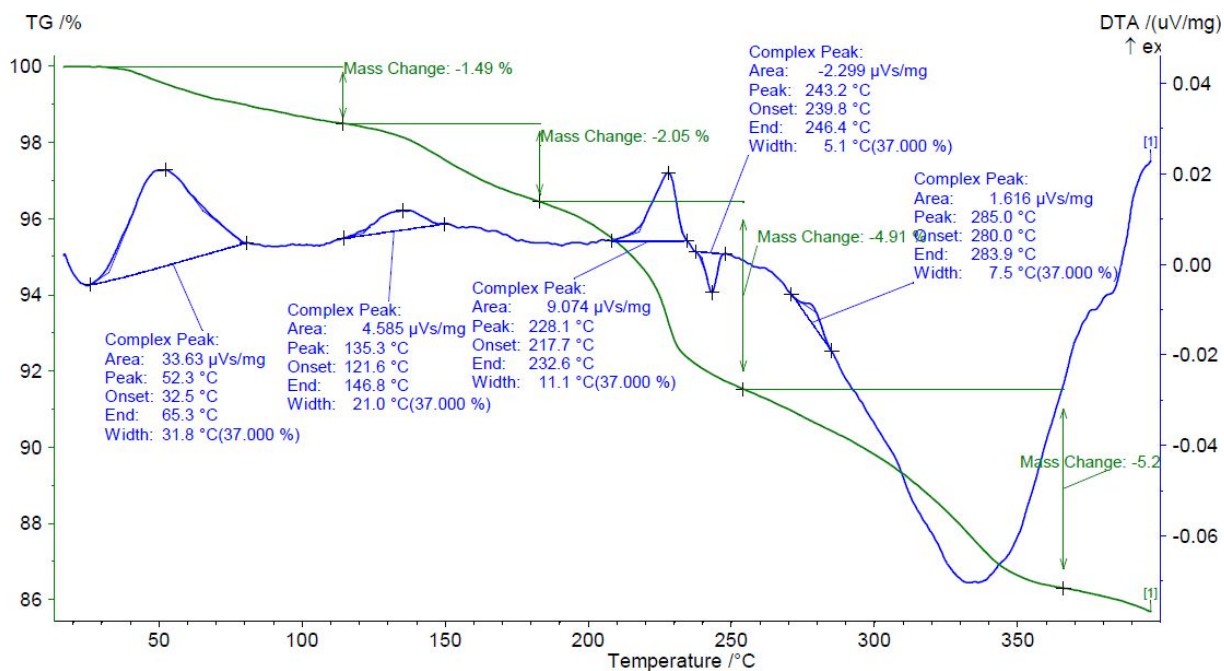


Abbildung 30 DTA-TG-Messung von KANCO

Messparameter: Probenmasse = 29.1 mg, $dT/dt = 1 \text{ }^\circ\text{K/min}$, $m(\text{Nb-Tiegel}) = 6.1890 \text{ g}$, dynamische Ar-Atmosphäre = 40 ml/min

Der im Vergleich mit der DTA-TG-Messung unterschiedliche Massenabbau bei der TG-MS-Messung (Abbildung 31) ist vermutlich auf das Vakuum bei Letzterer zurückzuführen (siehe 7.7). Die Zersetzung im Vakuum ohne zusätzliches Erhitzen ist typisch für endotherme gasentwickelnde Reaktionen. Die beobachtete Wärmeentwicklung bei der DTA-TG deutet daher auf sekundäre Reaktionen hin, welche thermisch induziert werden und bei Abwesenheit der im Vakuum abgehenden Gase nicht stattfinden. Hier sind jedoch weitere Experimente bzw. Messungen notwendig, um die tatsächlich ablaufenden Reaktionen zu bestimmen.

Die QMID-Messung ist bis zu einem m/z -Verhältnis von 46 über den gemessenen Temperaturbereich ausgeführt worden. Die MS-Kurven zeigen eine Abgabe von Wasser, welche oberhalb 200 °C schnell zum Erliegen kommt. Die Ammoniakabgabe ($m/z = 17$) zeigt hierzu einen ähnlichen Verlauf. Die Stickstoffabspaltung ($m/z = 28, 14$) setzt etwa parallel mit der Ammoniakabgabe ein. Dies deutet auf die Anwesenheit von Nitridfunktionen bereits KANCO hin.

Auffallend ist die Wasserstoff-Verlaufskurve, welche oberhalb 200 °C einen praktisch unstillen Anstieg verzeichnet und damit keinen parallelen Verlauf zu einer der anderen Massenkurve zeigt. Ein thermischer Zerfall von freier Ammoniak sollte bei diesen Temperaturen noch nicht von Bedeutung sein und erst bei deutlich höheren Temperaturen merklich einsetzen. Eine Erklärung wäre hier die einer durch das Cobalt katalysierten Ammoniakspaltung. Die Kurvenverläufe von Stickstoff, Ammoniak und Wasserstoff zeigen aber, wie bereits erwähnt, keine genügende Ähnlichkeit zueinander, was die Co-Katalyse als alleinigen Prozess ausschließt und mindestens einen weiteren voraussetzt.

Von den für eine NO_3^- -Zersetzung erwartete Massenserie ($m/z = 62, 46, 30$) können messbedingt nur die Signale für $m/z = 46$ bzw. $m/z = 30$ erfasst werden. Es wurde jedoch kein nennenswerter Ionenstrom für diese Massen gefunden. Dies deutet auf die Abwesenheit von NO_3^- im Produkt hin, jedoch kann aufgrund der reduktiven Umgebung in KANCO ein alternativer Abbau, zu etwa Wasser stattfinden. Damit kann letztendlich ein NO_3^- -Gehalt nicht ausgeschlossen werden.

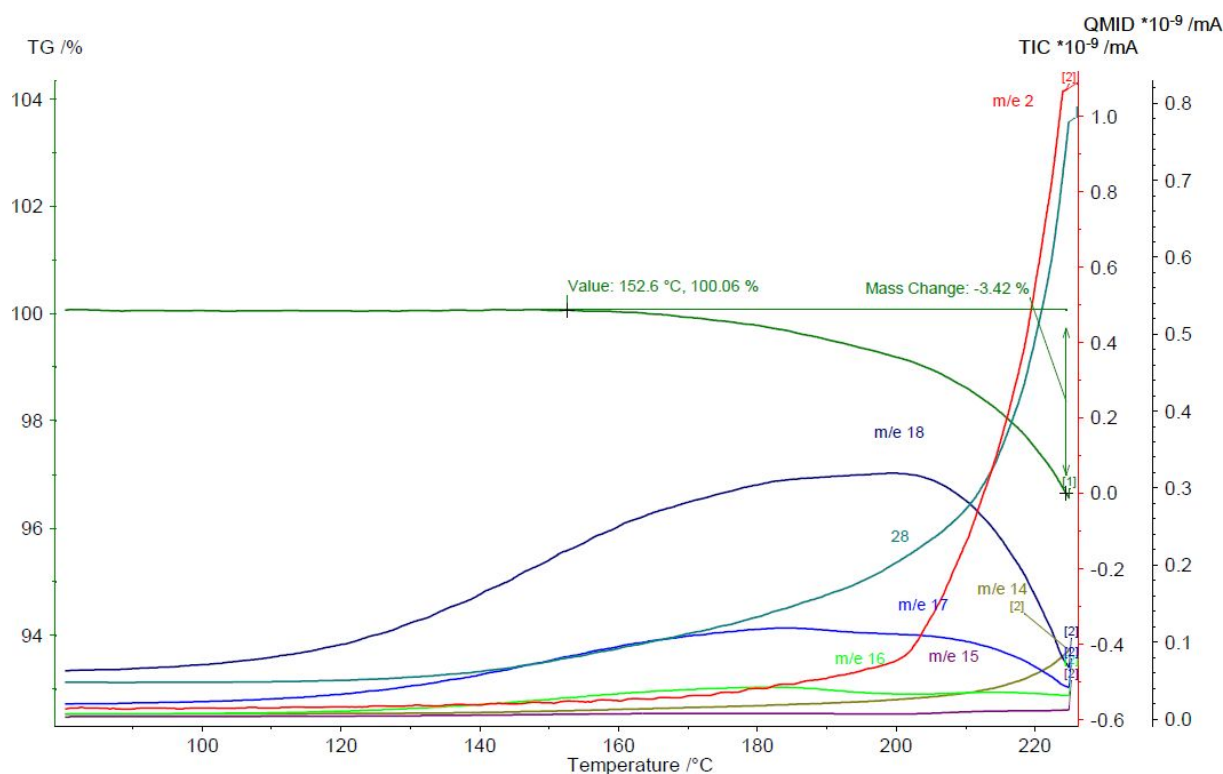


Abbildung 31 TG-MS-Messung von KANCO

Messparameter: Probenmasse = 17.1 mg, dT/dt = 1 °K/min, m(Nb-Tiegel) = 3.4643 g

4.2.1.3 Thermolyse und Charakterisation des Stammmaterials KANCO: KANCO200 und KANCO400

Die Thermolysen des Stammmaterials KANCO wurde in dem in Kapitel 7.3 beschriebenen Ofenaufbau unter statischer Inertgasatmosphäre (≈ 0.7 bar Überdruck) in einem tarierten und gedeckten Nb-Schiffchen thermolysiert. Die Thermolysebedingungen sind jeweils bei den beschriebenen Produkten angegeben.

Die zu thermolisierende Probe wurde als kompakter Körper (durch Eindrücken in das Nb-Schiffchen oder als Pressling) vorgelegt. Dies vereinfachte die Handhabung und erlaubte Schrumpfung und andere makroskopische Erscheinungen besser zu beobachten.

4.2.1.4 KANCO200 (a) & (b)

Die Thermolyse wurde zweimal mit denselben Parametern des Ofenprofils wiederholt. Die Endtemperatur und der Haltezeitraum sind mit 200 °C während 2h und eine Aufheizrate wie bei den DTA-TG- bzw. TG-MS-Messungen 60 °K/h gewählt worden. Die Abkühlung erfolgte während ≈ 2 h. Die Thermolysetemperatur ist anhand der DTA-TG von KANCO gewählt worden aufgrund der bei höheren Temperaturen stark zunehmenden Zersetzung. Die Ausgasungsraten von Ammoniak und Wasser haben bei dieser Temperatur ihr Maximum erreicht bzw. überschritten. Höhere Temperaturen führen nur noch zu zusätzlichem Abbau der bereits entstandenen Nitridfunktionen. Bei KANCO200 (a) fand sich nach beendeter Thermolyse auf der Oberfläche des geschrumpften Produktes eine dünne Schicht farbloser Kristalle. KANCO 200 (b) zeigte keine erkennbaren Unterschiede nach der Thermolyse.

4.2.1.4.1 Diffraktometrie

Die Diffraktogramme der beiden Thermolyse-Produkte KANCO200 (a) und KANCO200 (b) (Abbildung 32) zeigen ähnlichen Muster: es entsteht metallisches Cobalt. Die Kristallitgrösse ist dabei sehr unterschiedlich und bei KANCO200 (a) im Bereich weniger Nanometer. Das Diffraktogramm von KANCO200 (a) liefert dabei noch einen Hinweis auf Co_2N . Das Auftreten des freien Cobalts und eines seiner Subnitride ist chemisch plausibel und wurde bereits für den Abbau des reinen $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ gefunden [39, 81]. In unserem Fall muss dies jedoch noch durch TEM-Messungen bestätigt werden. Beide Diffraktogramme zeigen zusätzliche Reflexlagen, welche bisher keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Auffallend ist, dass diese für die beiden Thermolysen unterschiedlich sind. So finden sich bei KANCO200 (a) bei 8.93 und 29.68° zwei intensive Reflexe, welche bei KANCO200 (b) nicht auftreten. Der Reflex bei 8.93° deutet dabei auf einen grossen Schichtabstand von 9.89 \AA hin. Bei KANCO200 (b) finden sich um 32° zwei gegenüber KANCO200 (a) zusätzliche Reflexlagen. Alle Reflexe sind relativ breit aber auch unterschiedlich breit, was das Vorhandensein unterschiedlicher Phasen mit verschiedenen Korngrössen wahrscheinlich macht.

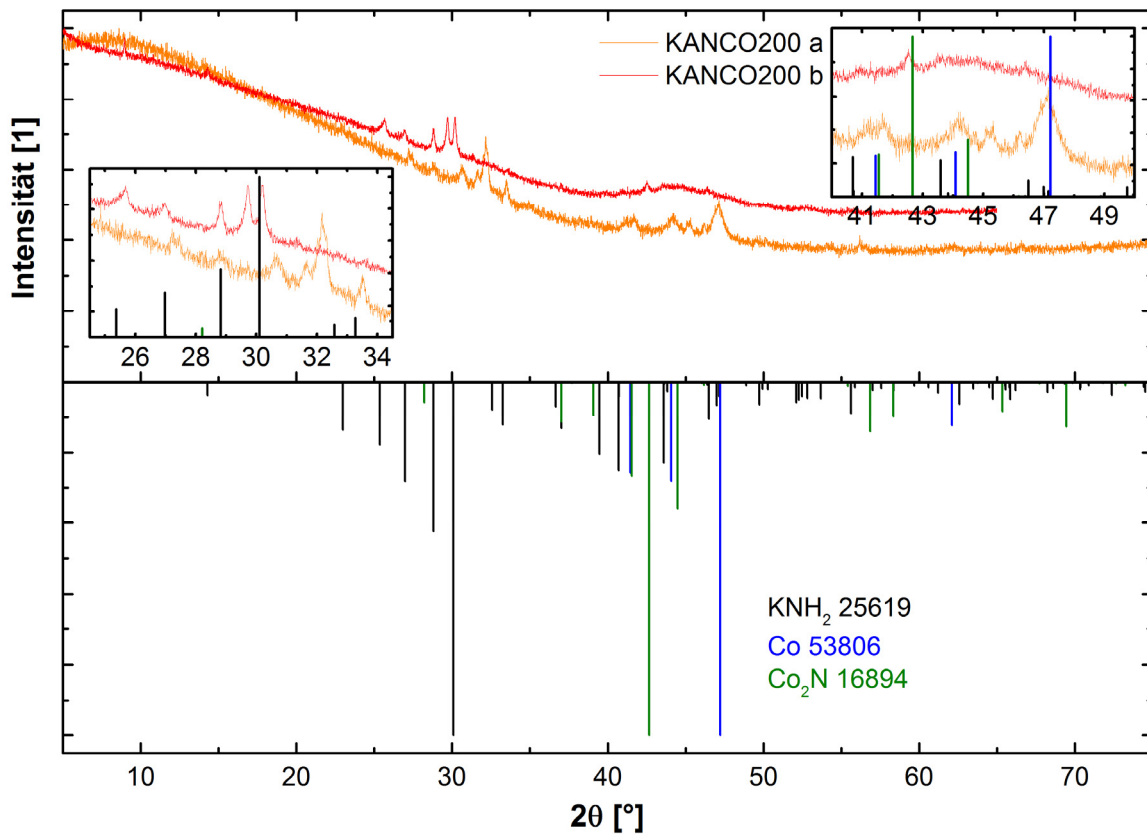


Abbildung 32 Diffraktogramme der Thermolyseprodukte von KANCO

Die beiden gemessenen Diffraktogramme KANCO200 (a) und KANCO200 (b) zeigen die Produkte der beiden Thermolysen. Der vergrösserte Ausschnitt bei $40 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ zeigt die Bildung von metallischem Cobalt. Der vergrösserte Bereich bei $25.5 \leq 2\theta \leq 34.5^\circ$ zeigt Linien von KNH_2 . Das Cobalt-Linienmuster entspricht α -Cobalt (Tiefemperaturphase).

4.2.1.4.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (Tabelle 31) zeigt ein komplexeres Bild der Thermolyseprodukte. Die Differenz der Summe der Messwerte auf 100 % deutet wie bei der Elementaranalyse von KANCO auf eine weitere chemische Spezies. Sollte die Differenz auf Sauerstoff-Anteilen beruhen, müsste (aufgrund des grösseren O/Co-Verhältnisses gegenüber demjenigen in KANCO während der Thermolyse zusätzlicher Sauerstoff in das System eingedrungen sein. Allerdings ist auch ein systematischer Messfehler bei der Analyse denkbar. Die Unsicherheit über den Sauerstoffgehalt lässt keine weiteren Rückschlüsse aus den bestimmten Elementgehalten zu. Hier zeigt sich im Zusammenhang mit der Elementaranalyse von KANCO, dass bei weiteren Experimenten oder Wiederholungen unabhängig der Erwartung eine zusätzliche Bestimmung des Sauerstoffgehaltes notwendig ist.

Tabelle 31 Elementaranalyse von KANCO200 (a) und KANCO200 (b)

Element	Thermolyse	K	Co	C	H	N	Summe	O ¹⁾
ω_M [%]	(a)	36.0	42.4	0.21	1.51	10.79	90.9	9.1
	(b)	-	-	0.18	1.10	9.91		
Atomverhältnis n/Co ²⁾		1.28	:= 1	0.02	2.08	1.07		0.8

¹⁾ Der O-Gehalt wurde nicht bestimmt sondern als Differenz der Messwerte auf 100 % berechnet ²⁾

Die Atomverhältnisse sind aus den Werten der Thermolyse a berechnet worden

4.2.1.4.3 Infrarot-Spektroskopie

Eine einfach Zuordnung der gefundenen IR-Schwingungsbanden (Abbildung 33) ist aufgrund einer fehlenden Referenz nur über den Vergleich mit IR-Spektren von Metallamiden und -imiden möglich. Das IR-Spektrum von KANCO200 (b) zeigt, im Vergleich zu KANCO, die als NH_2^- zugeordneten Banden bei 1231.94 und 1152.77 cm^{-1} . Die Bande bei 1665.75 cm^{-1} dürfte wie bei KVART (siehe 4.2.2.2) einer NH_2^- - bzw. OH^- -Schwingung zugeordnet werden können. Auch finden sich bei 685.91 und 663.38 cm^{-1} Banden im Bereich typischer N-H-Pendelschwingungen [191, 192].

Die Bande bei 885.89 cm^{-1} wurde früher bereits als Verunreinigung durch CO_3^{2-} beschrieben [193] und passt damit zu einem analytisch bestimmten C-Gehalt sowie zu der Vermutung von Sauerstoff im System.

Eine vollständige Zuordnung der gefundenen Schwingungsbanden gelang hier bisher nicht.

Interessant ist aber, dass die für KNH_2 charakteristischen Banden (3210, 3258 cm^{-1} [194]) zumindest in dieser Probe nicht auftreten und daher im Gegensatz zu KANCO200 (a) die Abwesenheit von KNH_2 anzeigen.

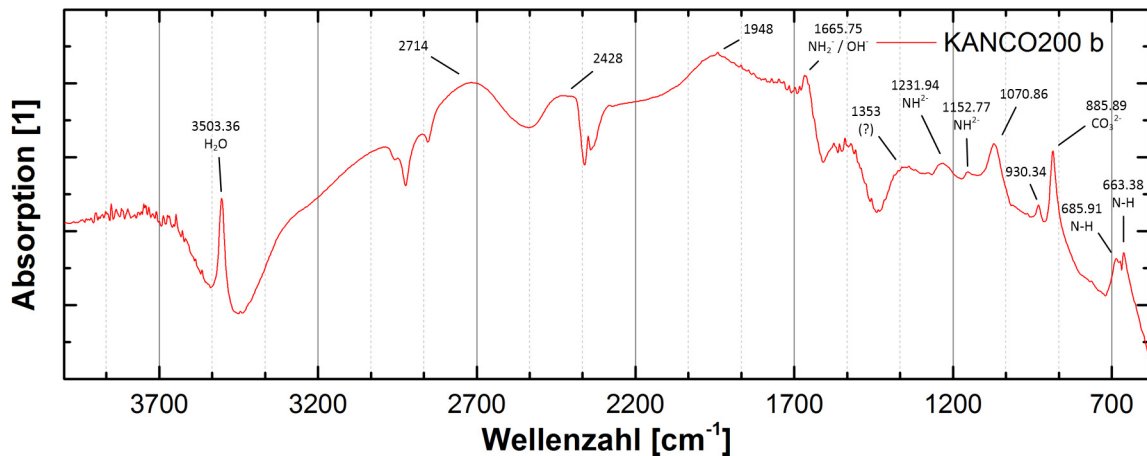


Abbildung 33 IR-Spektrum von KANCO200 (b)

4.2.1.4.4 Elektronenmikroskopie

Die REM-Mikrografien von KANCO200 (a) (Abbildung 34) zeigen ein geschlossenporiges, dreidimensionales Netzwerk mit relativ homogenem Erscheinungsbild.

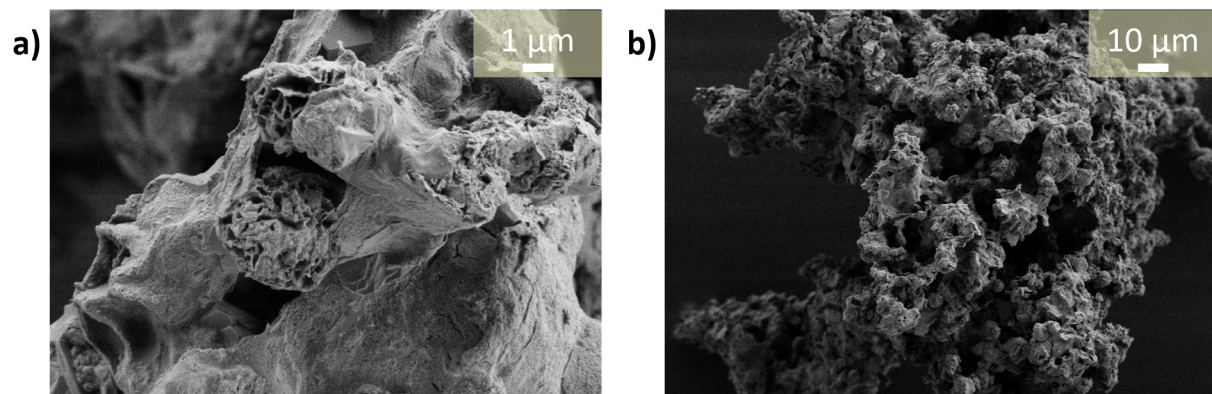


Abbildung 34 REM-Mikrografien von KANCO200 (a)

Die Einzelabbildungen a) und b) zeigen die Probe KANCO200 (a) auf verschiedenen Grössenskalen. In a) ist an Bruchstellen das geschlossenporige dreidimensionale Netzwerk erkennbar. Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Abstand von 7 mm aufgenommen.

4.2.1.5 KANCO400

Die KANCO-Stammprobe wurde für diese Thermolyse als kompakter Pressling (1 t Presskraft) von 6 mm AD und etwa 3 mm Höhe vorgelegt. Die Thermolyse wurde bei 400 °C während 8 h ausgeführt. Die Aufheizung wurde in zwei Stufen mit einer Rate von 60 °K/h bis auf 240 °C und anschliessend mit 160 °K/h bis zur Endtemperatur ausgeführt. Die Abkühlung erfolgte während \approx 4 h. Die Wahl des langsameren Aufheizens im ersten Schritt sollte die Gasentwicklung soweit reduzieren, dass der Pressling weniger mechanischen Spannungen ausgesetzt würde. Tatsächlich fand sich am Ende der Thermolyse ein, in Richtung der Rotationsachse des Presslings, im Volumen um das 3 – 4-fach ausgedehnter, in sich zusammenhängender Körper von matt-grauem Erscheinungsbild. Der erhaltene Formkörper war duktil und bot seiner Zerlegung für die weiteren Analysen einen deutlichen Widerstand. Das ursprünglich enthaltene Kalium hatte sich während der Reaktion als Metall an den Quarzwandungen abgeschieden.

4.2.1.5.1 Diffraktometrie

Das Diffraktogramm (Abbildung 35) zeigt die Reflexlagen von metallische Cobalt, wobei im Gegensatz zur Thermolyse bei 200 °C die Hochtemperaturform von β -Cobalt erhalten wurde.

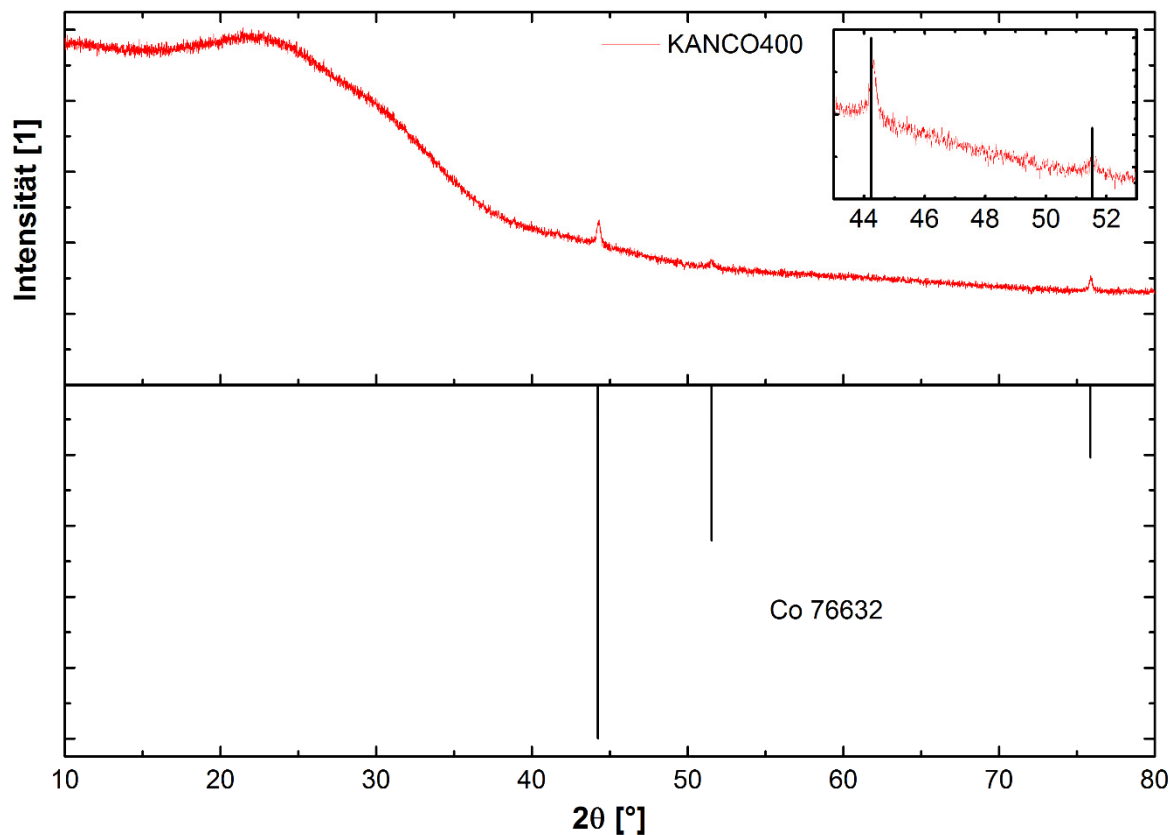


Abbildung 35 Diffraktogramm von KANCO400

Der vergrößerte Ausschnitt von $43 \leq 2\theta \leq 53^\circ$ zeigt u.a. den Hauptreflex von metallischem Cobalt. Unten ist das Liniendiffraktogramm von kubisch-flächenzentriertem β -Cobalt (Hochtemperaturphase) dargestellt.

4.2.1.5.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (Tabelle 32) bestätigt die Identität des Produktes als praktisch reines Cobalt. Die Menge an Nichtmetallen ist gering und zeigt, dass die Zersetzung bei diesen Temperaturen quantitativ abläuft.

Tabelle 32 Elementaranalyse von KANCO400

Element	K	Co	C	H	N	Summe
ω_M [%]	1.84	98.9	0.21	0.08	0.39	101.4
Atomverhältnis n/Co	0.03	:= 1	0.01	0.05	0.02	

4.2.1.5.3 Elektronenmikroskopie

Die REM-Mikrografien (Abbildung 36) zeigen, dass die Probe morphologisch nicht homogen ist. Grundsätzlich zeigt die Probe jedoch eine ausgeprägte Porosität im (Sub-)Mikrometerbereich. Die starke Volumenzunahme der Probe bei näherungsweise konstanter Morphologie deutet auf ein überwiegend geschlossen-poriges Produkt hin.

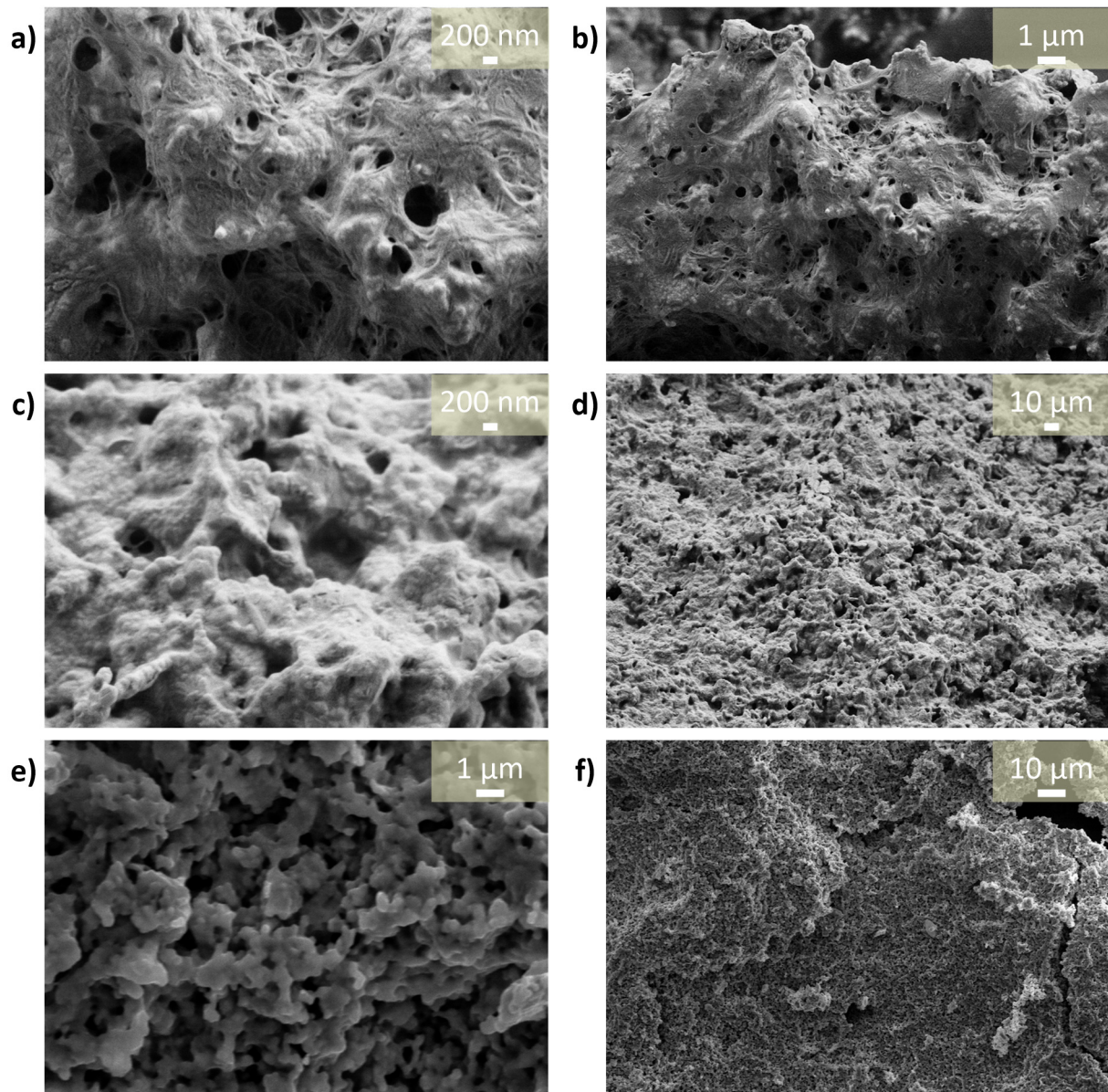


Abbildung 36 REM-Mikrografien von KANCO400

Dargestellt sind drei morphologisch unterschiedliche Bereiche der Probe, jeweils in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei a) – d), bzw. 20 kV bei e), f) und einem Abstand von 6.9 mm bei a), b), 6.8 mm bei c), d) und 18.2 mm bei e), f) aufgenommen.

4.2.1.6 Zusammenfassung der Elementaranalysen

Tabelle 33 gibt eine Übersicht über die Elementaranalysen sämtlicher erhaltener Proben. Die Angaben beinhalten das H/N-Verhältnis.

Tabelle 33 Übersicht über die gefundenen Atomverhältnisse im System K-Co(III)-NH_x

Temperatur [°C]	Bezeichnung	Messung	Atomverhältnis n/Co ¹⁾					O ²⁾	H/N-Verhältnis
			K	Co	C	H	N		
RT	KANCO	1. Messung	1.17	1	0.04	2.00	1.73	0.4	1.15
		2. Messung	-	-	0.02	1.38	1.67	0.5	0.83
200	KANCO200	a	1.28	1	0.02	2.08	1.07	0.8	1.94
		b	-	-	0.02	1.51	0.98	0.9	1.54
400	KANCO400		0.03	1	0.01	0.05	0.02	-	2.85

¹⁾ Die C-, H- und N-Gehalte wurden auf den Co-Messwert der 1. Messung bei KANCO bzw. den Co-Messwert der Messung a bei KANCO200 bezogen ²⁾ Die Sauerstoffgehalte wurde aus der Differenz der Messwerte zu 100 % bestimmt und daraus das hier angegebene Atomverhältnis abgeleitet

4.2.2 Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V)

Der eigentlichen Synthese von Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V) geht die Darstellung von KNH₂ voran, entsprechend dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorgehen. Die Synthese von Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V) wurde analog [36] ausgeführt. Als Vanadiumquelle wurde das Gemisch der Kalium-oxothiocyantovanadium(IV)-Komplexe (1308131) (siehe 3.1.3.1) verwendet.

Der Überschuss an KNH₂ wurde aufgrund der Abweichung bei der Gehaltsbestimmung von Vanadium in dem dehydratisierten Gemisch (siehe 3.1.3.1) mit 7.5 Mol-% grösser als in der Literatur (2 Mol-%) gewählt, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

Tabelle 34 Bezeichnungen der erhaltenen Syntheseprodukte

Verbindung/Produkt	Bedingung	Kurzbezeichnung
Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V)		KVART
Thermolyseprodukt von KVART	150 °C	KVA150
	225 °C	KVA225
	550 °C/3 h	KVA5503
	550 °C/48 h	KVA55048
	1000 °C	KVA1000

4.2.2.1 Synthese Stammmaterial – KVART

In R3 wird 1.0136 g (0.0259 mol) Kalium in Stücken (von anhaftendem Öl durch wiederholtes Waschen mit n-Hexan befreit und im Vakuum getrocknet) zusammen mit wenig FeCl₃ in den Reaktor im Handschuhkasten gegeben.

Nach Befüllen des Reaktors mit < 100 ml flüssigem Ammoniak setzt die Reaktion nach kurzer Anlaufphase unter Nebelbildung (H₂-Bildung) ein, wobei die Reaktion nach etwa 45 min unter Entfärbung der zu Beginn blauen Suspension beendet ist. Die Suspension setzt sich nach wenigen Minuten ohne Rühren praktisch komplett ab. Die erhaltene farblose KNH₂-Lösung wird auf ≈ 100 ml

aufgefüllt.

Parallel dazu wird zu 4.9123 g (0.012 mol V, berechnet aus Gehalt im Hydrat nach Dehydratisierung) im Reaktor R1 vorgelegtem Gemisch der Kalium-oxothiocyanatovanadium(IV)-Komplexe (1308131) \approx 100 ml flüssiger Ammoniak eingefüllt, wobei sich das Gemisch ohne erkennbare Wärmeentwicklung zuerst unter violett- und anschliessend unter hellbraun-Färbung vollständig löst (Färbänderung innerhalb einiger Sekunden). Die Lösung ändert erneut nach einigen Minuten Ihre Farbe in ein fahles Grün.

Beide Lösungen werden mit möglichst gleicher Geschwindigkeit parallel in R2 in \approx 25 ml vorgelegten Ammoniak unter schnellem Rühren, nach Abziehen über ein Silica-Vlies zum Rückhalt von Niederschlägen, kontinuierlich eingetropt, wobei sofort ein hellbrauner Niederschlag ausfällt, welcher über die weitere Eintragungsdauer (\approx 45 min) vollständig schwarz wird. Aufgrund der unterschiedlichen Transferraten der beiden Lösungen wird nach Entleerung von R3 der Eintrag gestoppt und \approx 50 ml Ammoniak in R3 nachgefüllt, anschliessend nach Entleerung R1 dieser mit \approx 25 ml Ammoniak ausgespült, wodurch ein quantitativer Transfer der Edukte in R2 erreicht wird.

Die Farbänderung des gefällten Produktes ist von einer Vergröberung des Niederschlages begleitet. Die Produktsuspension wird noch für 1.5 h unter Rühren belassen und anschliessend in F zur Filtration transferiert. Dieser muss etappenweise ausgeführt werden, da nach einer kurzen Anlaufphase die Filtrationsgeschwindigkeit stark abfällt. Das Filtrat ist zu diesem Zeitpunkt vollständig klar. Nachdem die Filtration praktisch zum Stillstand gekommen ist, wird durch Gasrückspülung vom Auffangvolumen in den Filterraum der Filterkuchen angehoben und teilweise gebrochen. Bei den anschliessenden Filtrationsschritten werden jeweils kleine Mengen an Niederschlag durch die Fritte gespült. Nach dem vollständigen Transfer der Produktsuspension wird R2 nochmals mit \approx 50 ml flüssigem Ammoniak ausgespült.

Der Filterkuchen verlor beim Erwärmen auf Raumtemperatur massiv an Volumen wobei sich die schwarze Farbe vertiefte. Der erhaltene Produktkörper bestand aus mehreren homogen erscheinenden, harten und sehr spröden Fragmenten. Die erhaltene Masse betrug 1.2065 g.

4.2.2.2 Charakterisation KVART

In den Reaktoren R1 und R2 fanden sich nach Verdampfen des Ammoniaks nur geringe Mengen an Rückständen, welche sich bei KNH_2 auf Oxid, Hydroxid und Fe-haltige Nebenprodukte zurückführen lassen. Die vorgelegten Kalium-oxothiocyanatovanadium(IV)-Komplexe beinhalten immer auch eine kleine Menge unlöslicher Komponenten (siehe 3.1.3).

Der Filter wurde nach beendeter Reaktion mit wässriger Schwefelsäure ausgewaschen, wobei eine klare, hellblaue Lösung erhalten wurde. Der Nachweis auf Thiocyanat mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bzw. FeCl_3 verlief negativ. Der Produktniederschlag ist damit frei von Thiocyanat. Das eingeengte Filtrat hinterliess einen farblosen, kristallinen Rückstand, welcher mit wenigen unbekannt Partikeln vermischt war und beim Nachweis von Thiocyanat positiv anschlug. Das Diffraktogramm des Filtratrückstandes (Abbildung 118, siehe 0) zeigt KSCN als einzige kristalline Phase nebst einem geringen amorphen Anteil.

4.2.2.2.1 Diffraktometrie

Das Produkt selbst ist vollständig amorph (Abbildung 37). Die Radialverteilung deutet dabei mindestens zwei sehr breite bevorzugte Abstandsbereiche an, einen um das Intensitätsmaximum 8.79 ° (9.05 Å) und einen weiteren bei etwa 25 ° (3.08 Å) an. Beide sind grösser als die typischen Bindungsabständen zwischen V-O bzw. V-N (siehe 3.1.3.2), wobei der Bereich um 25 ° diese miteinschliessen dürfte. Auffallend ist die grosse Streuung der Abstände.

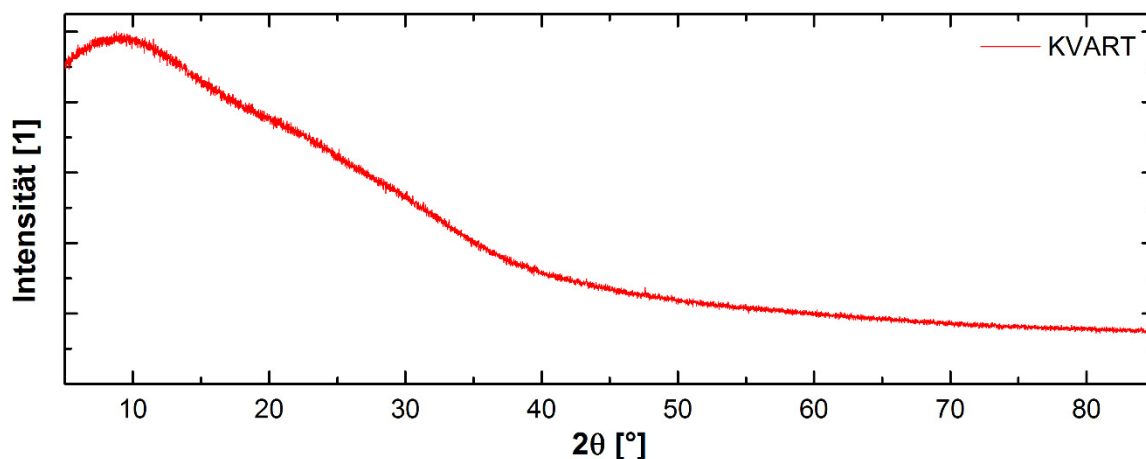


Abbildung 37 Diffraktogramm von KVART

4.2.2.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (Tabelle 35) wurde entsprechend dem Beschrieb in Abschnitt 7.6 ausgeführt. Um allfällige Probleme mit den einzelnen Messmethoden zu begegnen, wurde der N-Gehalt mittels zwei Methoden parallel bestimmt (ON-Analyse und Verbrennungsanalyse).

Tabelle 35 Elementaranalyse von KVART ¹⁾

Element	K	V	C	H	O	N	S	Summe
ω_E [%]	2.3	57.4	0.7	1.5	18.5	17.7	1.9	
ω_M [%]	7.38	47.70	1.06	2.70	19.84	21.89	2.36	102.91
ω_M/ω_E	3.2	0.8	1.5	1.8	1.1	1.2	1.2	
Atomverhältnis n/V	0.20	:= 1	0.09	2.86	1.32	1.67	0.08	

¹⁾ Die Erwartungswerte sind der Elementaranalyse aus [36] entnommen ²⁾ Die Differenz der Summe der Messwerte zu 100 % liegt im Bereich der doppelten Summe der Standardabweichungen der Einzelmessungen, dementsprechend lässt sich kein methodischer Fehler ausmachen.

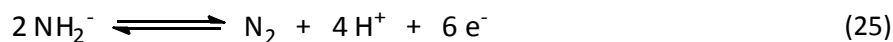
Gegenüber dem erwarteten Vanadylamid/-imid mit geringen Verunreinigungen durch KSCN (siehe 4.1) zeigt das Produkt grosse Abweichungen hinsichtlich sämtlicher Gehalte. Die Bestimmung des Oxidationszustandes über die analytischen Atomverhältnisse mit den typischen Ladungen der beteiligten Ionen ergibt eine mittlere Oxidationsstufe von 4.60 für Vanadium.

Da das Ausgangsprodukt V(IV) enthält (siehe 3.1.3), muss während des Reaktionsablaufes eine Oxidation des Vanadiums stattgefunden haben. Der ermittelte Sauerstoffüberschuss stimmt recht gut mit der Oxidation des Vanadiums überein; unklar ist seine Herkunft. Eine entsprechende Disproportionierung des Vanadyls würde den Verlust von einem Viertel des eingesetzten Vanadiums voraussetzen. Dies kann aufgrund des damit verbundenen Massenverlustes ausgeschlossen werden,

da sich aus den bestimmten Massenanteilen des Vanadiums im hydratisierten Edukt sowie dem Produkt eine Ausbeute von 93.87 ω-% ergibt.

Der deutlich gegenüber Schwefel erhöhte Anteil an Kohlenstoff weist auf die Zersetzung des SCN⁻ hin. Ein Eintrag von zusätzlichem Kohlenstoff durch die KNH₂-Lösung kann ausgeschlossen werden. Die Abwesenheit von SCN⁻ im Produkt (siehe oben, Thiocyanat-Nachweis) zeigt, dass der gesamte zusätzliche Kohlenstoff bzw. Schwefel von Zersetzungsprodukten des SCN⁻-Anions herrühren muss. Es ist jedoch nicht sicher, um was für C- bzw. S-haltige Produkte es sich handelt, wenngleich sich auch Hinweise darauf finden, dass Kohlenstoff in Form von CN⁻ vorliegen könnte. Nebst der Möglichkeit einer Zersetzung von SCN⁻ während der Fällung ist auch eine Thermolyse des K₂VO(NCS)₄ während des Lösungsvorgangs denkbar, da die Aufnahme eines Liganden in die Verbindung eine stark exotherme Reaktion darstellt.

Die Zersetzung des Thiocyanates in Gegenwart eines Übergangsmetalls ist schon als Nebenreaktion bei der Fällung von Fe(SCN)₂ mit KNH₂ beschrieben worden [24]. Als Reaktionsprodukte werden FeS nebst KCN genannt, wobei das Eisen selbst keine Änderung seiner Wertigkeitsstufe erfährt (24) [40]. Als Reduktionsmittel wird das Amidanion vermutet (25), jedoch kommt auch Ammoniak selbst hierfür in Frage.



Beide Fälle sind möglich, da aufgrund des K-Gehaltes der Verbindung etwa 3 Mol-% der eingesetzten KNH₂-Menge für diese Reaktion verbraucht würde.

Auffallend in dieser Hinsicht ist, dass die Reduktion in der Literatur bisher nicht beobachtet wurde (siehe 4.1).

Die N-Bestimmung mit beiden Methoden zeigt eine Diskrepanz von etwa 7 ω-%, welche signifikant ist. Da an den Methoden soweit keine ausreichend hohe Ungenauigkeit geltend gemacht werden kann (siehe 7.6), wird als Erklärung auch eine Inhomogenität der Probe hinsichtlich des N-Gehaltes angenommen. In der Tat stammen die für die jeweiligen Messungen entnommenen Probenmengen aus unterschiedlichen Probefragmenten. Dies würde mit dem beschriebenen nicht stufenweisen Abbau des Ammoniak- (bzw. N-)Gehaltes in Einklang stehen [36]. Offen ist, ob bei fehlender Zersetzung des SCN⁻ ein Kohlenstoff- resp. Schwefel-freies Produkt erhalten werden kann, da keine SCN⁻-Rückhaltung beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass es sich bei KVART um keine reine Verbindung handelt.

4.2.2.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von KVART ist in Abbildung 38 abgebildet. Die Banden wurden über Literaturvergleiche ähnlicher Verbindungen zugeordnet. Dabei ist zu beachten, dass die Zuordnung einer N-H-Bande zur jeweiligen Spezies (NH_x, x = 1 – 3) nicht immer eindeutig möglich ist. So finden sich mindestens drei Banden im Bereich von 3162.98 – 3311.41 cm⁻¹, wobei sowohl Amid- als auch Imidschwingungen in diesem Bereich auftreten [114, 193]. Die praktische Abwesenheit dieser Banden bzw. eines entsprechenden Bandenbereichs bei KVA150 bzw. KVA225 weist jedoch darauf hin, dass die Banden in diesem Bereich bei KVART koordiniertem Ammoniak zuzuordnen sind. Wenngleich auch die Banden für kristalline Verbindungen in diesem Bereich eine Verbreiterung

zeigen können, dürfte dies hier zumindest teilweise auf den amorphen Aufbau des Materials und die damit verbundene feine Abstufung der Koordinationsverhältnisse zurückzuführen sein. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sämtliche Banden eine gewisse Verbreiterung erfahren (Vergleich etwa der V-O- oder C-N-Bande mit Abbildung 17).

Die intensivste Bande bei 688.50 cm^{-1} liegt im oberen Wellenzahlbereich von N-H-Pendelschwingungen [191, 192]. Die Banden bei 1243.59 und 1605.49 cm^{-1} lassen sich ziemlich klar Imid- bzw. Amidfunktionen zuweisen. Letztere befindet sich im gleichen Bereich wie die von gebundenem Wasser; die bei Wasser zusätzlich auftretenden Banden oberhalb 3350 cm^{-1} sind abwesend. Ein Ausschluss von Wasser ist damit jedoch nicht mit Sicherheit möglich.

Die schwach ausgeprägte Bande bei 1446.86 cm^{-1} wurde als Verunreinigung durch Carbonat interpretiert [193], dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Bande bei KVA150 nicht auftritt (Abbildung 49) und die TG-MS-Messungen (Abbildung 46) erst ab $\approx 250\text{ }^\circ\text{C}$ das Ausgasen von CO_2 anzeigen. Denkbar ist auch der Abbau von Ammoniak, welcher bei Messungen, die unter Hochvakuum durchgeführt wurden (TG-MS und XPS, siehe 7.7, 7.10), beobachtet wurde.

Das Produkt zeigt weiter die für das Vanadylkation typische Bande bei 948.86 cm^{-1} . Dies deutet darauf hin, dass keine Vernetzung der Vanadylkationen über den Vanadylsauerstoff stattgefunden hat [163].

Die Bande bei 2078.92 cm^{-1} dürfte von CN^- herrühren, weil praktisch keine andere Möglichkeit existiert; das ist in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Reduktion des Thiocyanatanions. Unklar ist, ob sich in dem Produkt bereits Nitridogruppen befinden. Das aus der Elementanalyse bestimmte H/N-Verhältnis schließt dies nicht aus. Der erwartete Schwingungsbereich für Metall-Stickstoff-Bindungen liegt im FIR [195] und konnte daher nicht beobachtet werden (siehe 7.8).

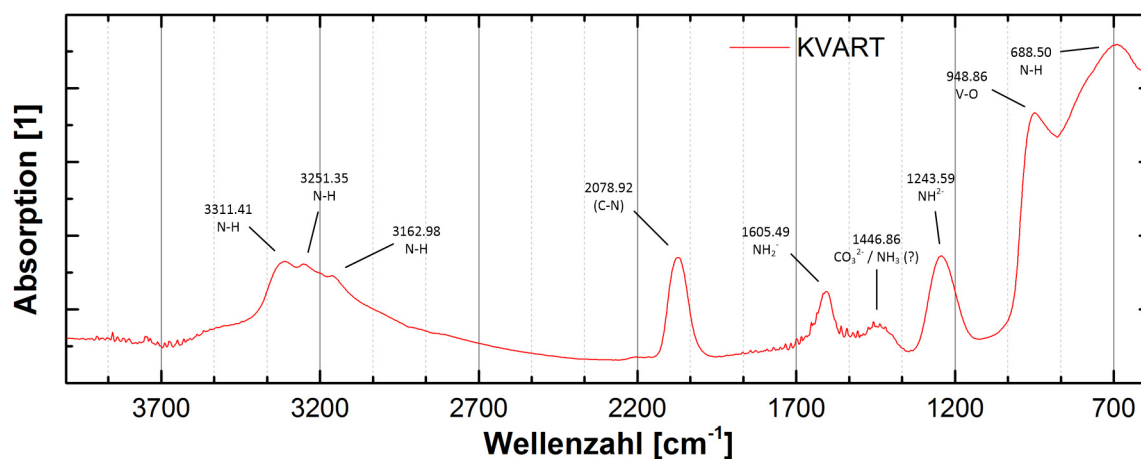


Abbildung 38 IR-Spektrum von KVART

Die Bande in Klammer (2078.92 cm^{-1} , C-N) findet sich ebenfalls in den IR-Spektren der Ausgangsmaterialien $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot (5\text{H}_2\text{O})$ bzw. dem dehydratisierten Edukt 1109302 (siehe Abbildung 13 & Abbildung 15). Für den Vergleich mit den IR-Spektren von KVA150 und KVA225 siehe Abbildung 49 resp. Abbildung 53.

4.2.2.2.4 XPS-Spektroskopie

Die XPS-Spektren von KVART (Abbildung 39) zeigen das Auftreten von jeweils mindestens zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die beiden berechneten Einzelprofile von Vanadium liegen bei 516.5 und 515.3 eV und stimmen mit Literaturwerten für V(V) bzw. V(IV) überein [196]. Ein Vergleich mit den XPS-Spektren von KVA150 bzw. KVA225 (Abbildung 50, Abbildung 54) zeigt ebenfalls diese Oxidationszustände des Vanadiums und deckt sich mit der aus der Elementanalyse ermittelten

Oxidationszahl von 4.6 für Vanadium.

Ausserdem wurde für KVA5503 ein XPS-Spektrum aufgenommen (Abbildung 62), bei welchem aufgrund seiner Elementanalyse und der Anwesenheit von VN eine Reduktion erwartet wurde. Dieses zeigt das Profil von V(IV) (515.7 eV) nebst einem Weiteren bei 513.5 eV entsprechend V(III) [197].

Die Dekonvolution der Sauerstoffsignale ergibt in sämtlichen Proben ähnliche Werte für die beiden Maxima um 532.0 bzw. 530.1 eV. Die Zuordnung ist nicht mit Sicherheit möglich, das Profil bei 532.0 eV wird in der Literatur durch Hydroxylfunktion interpretiert [196]. Das IR-Spektrum von KVART (Abbildung 38) schliesst eine Hydroxylgruppe nicht grundsätzlich aus. Die praktische Abwesenheit von Wasserstoff in der Elementanalyse von KVA5503 bei gleichzeitiger Präsenz dieses Profils deutet jedoch auf einen verbrückenden Sauerstoff hin. Aufgrund der Präsenz der Vanadylfunktion in der IR-Messung wird der zweite XPS-Peak bei 530.1 eV auf den Vanadylsauerstoff zurückgeführt.

Die alternierenden Intensitäten der beiden Sauerstoffprofile im Vergleich der Proben KVART, KVA150 und KVA5503 in Kombination mit den verschiedenen IR-Spektren legen variable Verbrückung der Vanadiumzentren nahe.

Die Stickstoffspektren liefern für die Proben KVART, KVA150 bzw. KVA225 und KVA5503 eine konstante Peaklage bei 397.1 eV die in der Literatur als typisch für Nitridgruppen angegeben werden [198]. Mit zunehmender Thermolysetemperatur verschwinden diese langsam. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von KVA5503 überein, das nur einen geringen Wasserstoffanteil zeigt und folgerichtig hauptsächlich Nitridfunktionen enthalten sind.

Bei Einbringen der Probe in das Vakuum des Spektrometers war eine starke Ammoniakabgabe bei Raumtemperatur beobachtet worden (Nachweis mittels MS), was eine längere Verweilzeit der Probe im Vakuum vor der Messung notwendig machte. Dieser Effekt wurde lediglich bei der KVART-Probe beobachtet.

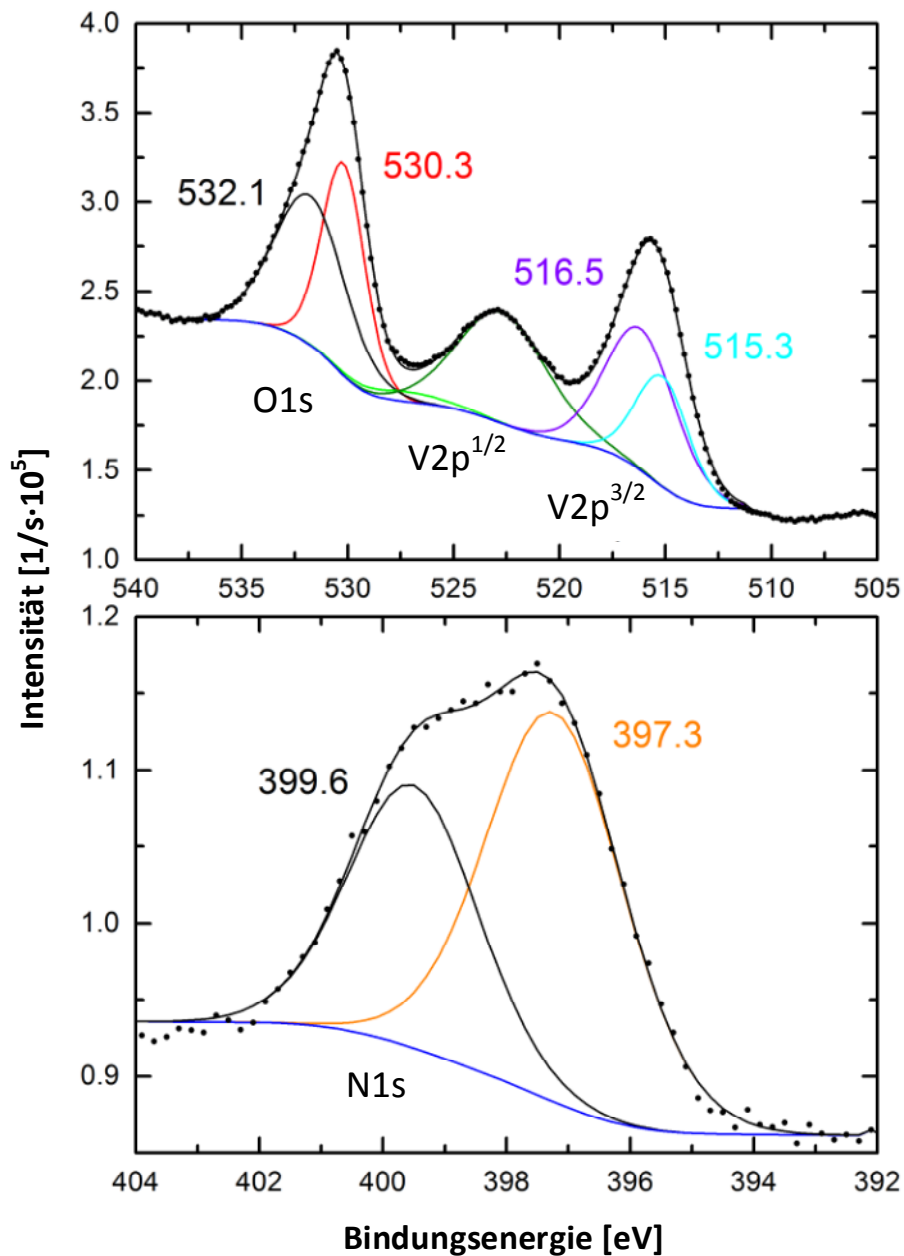


Abbildung 39 XPS-Spektren von KVART

Die Vanadium- und Sauerstoffposition (links) und Stickstoffposition (rechts). Die einzelnen Signale sind jeweils als Superposition von zwei chemischen Umgebungen angenommen.

4.2.2.2.5 Magnetismus

Das Material zeigt in Übereinstimmung mit der vermuteten Oxidation ein magnetisches Moment (Abbildung 40) und die Temperaturabhängigkeit ist typisch für einen Pauli-Paramagneten. Die gemessenen Kurvenverläufe zeigen eine Verschiebung zueinander, welche auf die Anwesenheit einer ferro- oder ferrimagnetischen Verunreinigung zurückgeführt werden kann. Aufgrund von Problemen bei der Wägung der Probe konnte die molare Suszeptibilität des Materials nicht bestimmt werden.

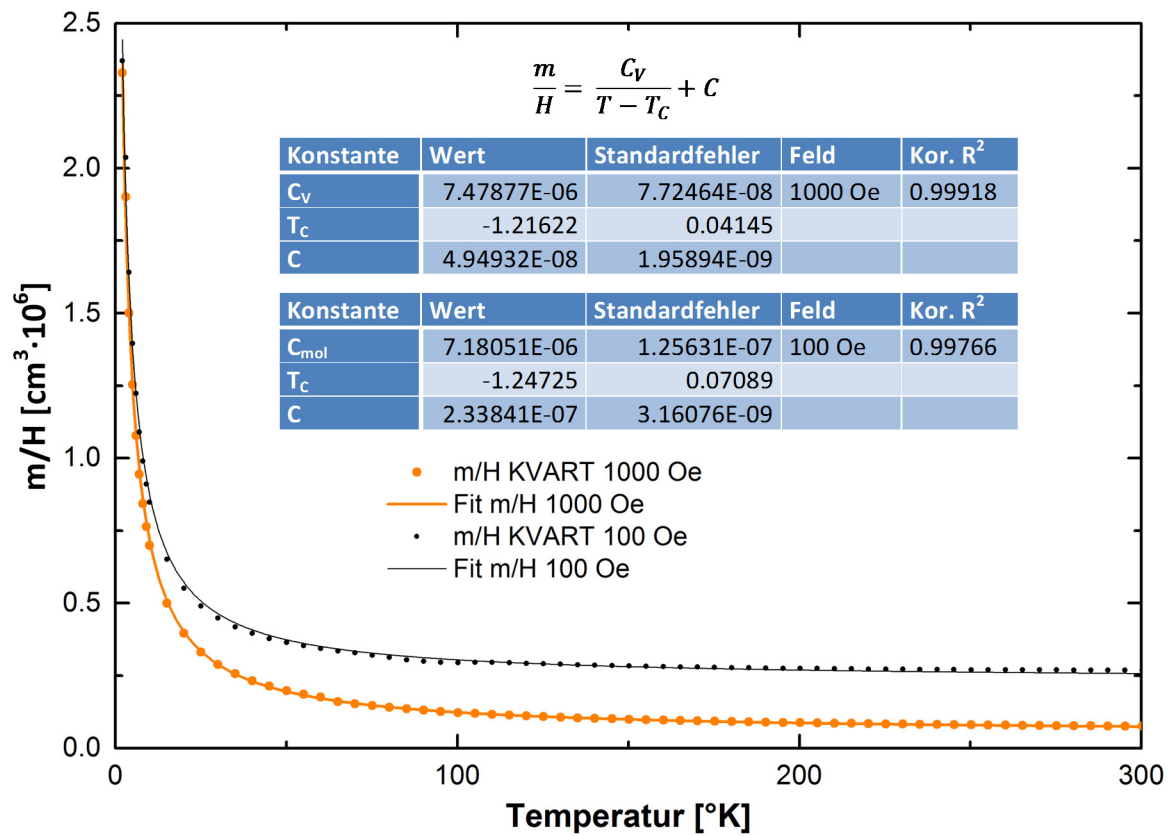


Abbildung 40 Feldstärken-abhängige magnetische Momente von KVART

Die Kurvenverläufe entsprechen einem klassischen Pauli-Paramagneten. Die beiden Messkurven zeigen eine Verschiebung zueinander, die auf eine ferro- bzw. ferrimagnetische Verunreinigung hinweisen. Die charakteristischen magnetischen Größen sind in den Tabellen wiedergegeben.

4.2.2.2.6 ESR-Spektroskopie

Das Vorliegen eines Paramagneten erlaubt die Anwendung der ESR-Spektroskopie (Abbildung 41). Für die Untergrundkorrektur ist die Kenntnis der Permittivität der Probe Voraussetzung. Sie muss für KVART noch in einem separaten Experiment ermittelt werden. Eine entsprechende Korrektur konnte daher nicht ausgeführt werden.

Die Messkurven bei Raumtemperatur als auch 110 °K zeigen keinen signifikanten Unterschied zueinander. Die Spin-Relaxation ist daher offenbar bei 110 °K gegenüber Raumtemperatur nicht wesentlich verlangsamt. Das relative breite Signal ist eine Folge mehrerer Faktoren. So geht nebst der Spin-Relaxation auch der gemischte Oxidationszustand in diesen ein. Ein Rückschluss auf die chemischen Umgebungen bzw. deren Anzahl oder chemische Ähnlichkeit untereinander ist daher nicht gegeben.

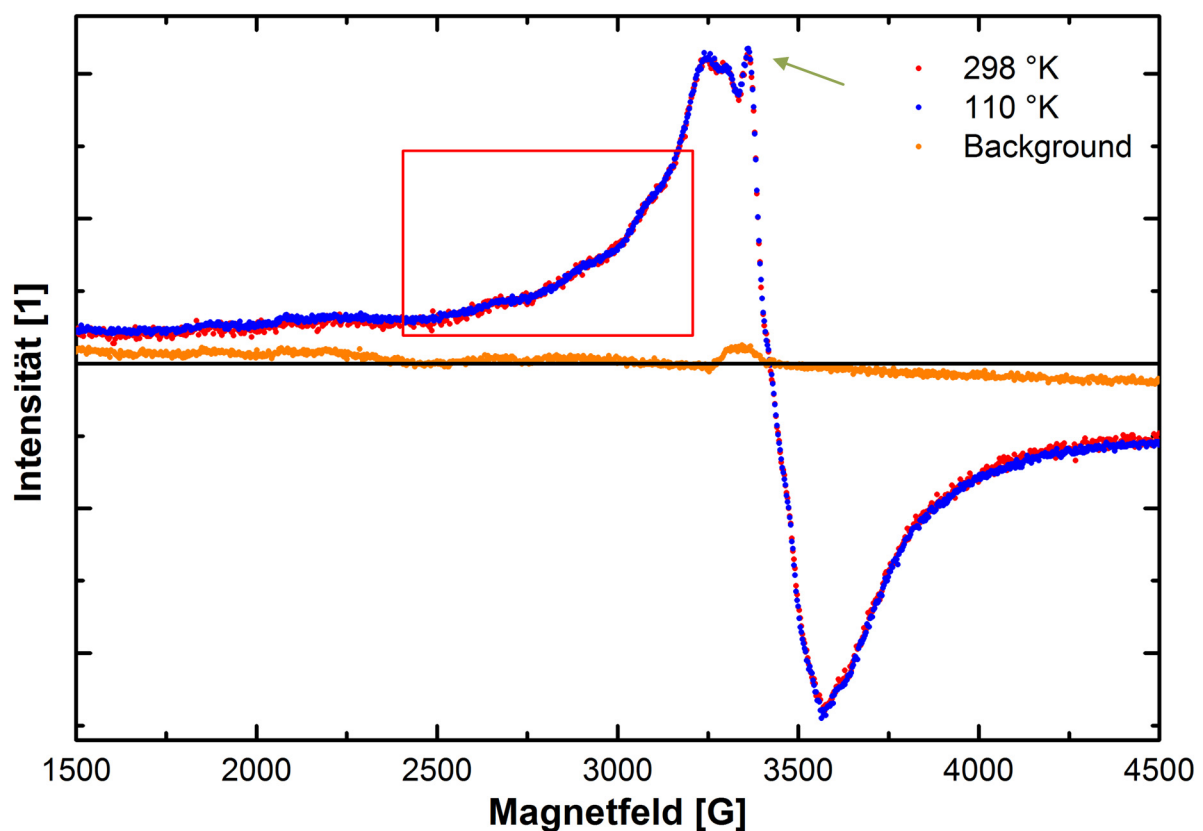


Abbildung 41 ESR-Spektrum von KVART

Im Bereich des roten Rahmens deutet sich eine Feinstruktur an. Der grüne Pfeil zeigt die Intensität, welche durch Stickstoffspezies verursacht wird. Messparameter: $\omega_{298\text{ °K}} = 9.505\text{ GHz}$, $\omega_{110\text{ °K}} = 9.508\text{ GHz}$

4.2.2.2.7 Elektronenmikroskopie

REM-Mikrografien zeigen eine sphäroide Morphologie mit ungefähr 100 nm mit einer relativ geringen Größenverteilung vorliegt (Abbildung 42 a)). Die Partikel bilden dabei zumindest im Bereich der Oberfläche ein openporiges Netzwerk. Aufgrund der Sprödigkeit des Materials und dem Auftreten von Schwundrissen in Produktfragmenten (Abbildung 42 d)) handelt es sich dabei nicht um eine reine Agglomeration von einzelnen Partikeln sondern einen Verbund, entsprechend einem gealterten Gel.

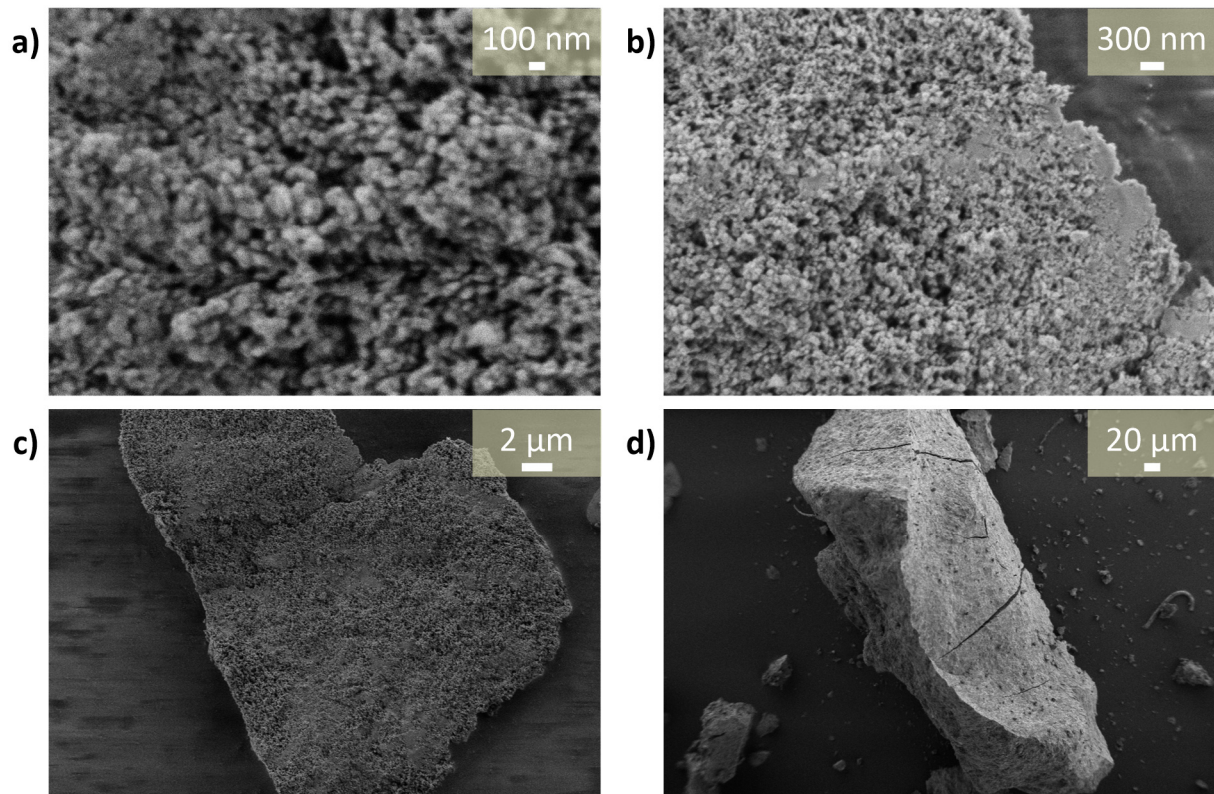


Abbildung 42 REM-Mikrographie von KVART

Die Einzelabbildungen a) – d) zeigen den Stoff auf verschiedenen Grössenskalen. a) und b) zeigen das poröse dreidimensionale Netzwerk, wobei der Stoff soweit homogen ist. Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei einem Abstand von 7.4 mm (a) – c)) bzw. 7.3 mm (d)) aufgenommen.

Die EDX-Messung zeigt ausgenommen von Sauerstoff sämtliche bei der Synthese anwesenden Elemente in grösseren Mengen, was im Einklang mit den vorhergehenden Untersuchungen steht (siehe 7.5). Um Inhomogenitäten der Elementverteilung auf makroskopischer Ebene zu bestimmen, wurden orts aufgelöste EDX-Spektren gemessen (Abbildung 43). Es finden sich soweit keine Hinweise auf Inhomogenitäten.

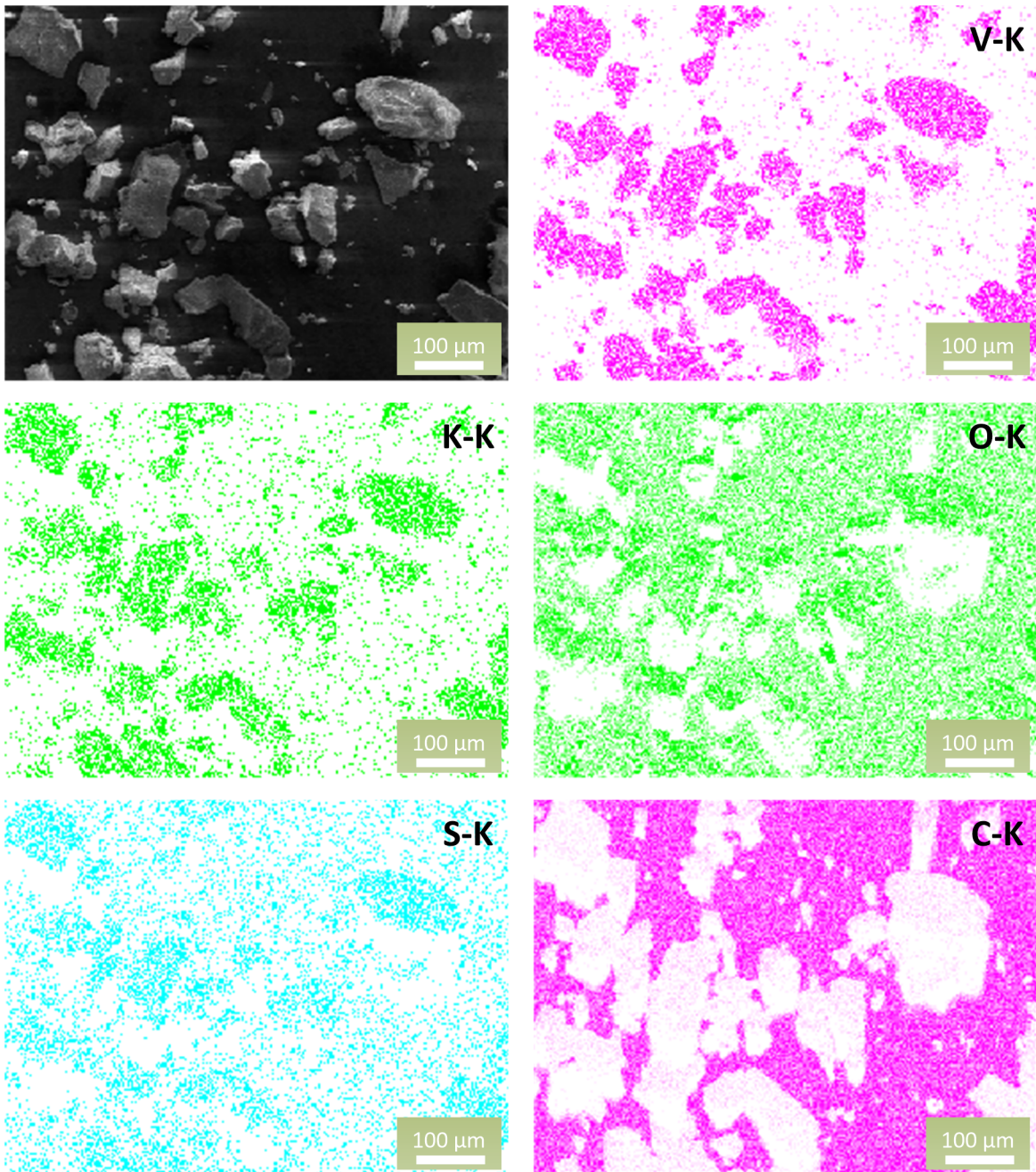


Abbildung 43 Ortsaufgelöste EDX-Spektren von KVART

Die Schatten unter den Partikeln sind auf die Absorption der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung durch vorliegende Partikel in Richtung des Detektors zurückzuführen (vgl. Übersichtsaufnahme mit Einzelabbildung C-K). Die Auflösung der abgebildeten Spektren beträgt 2.56 µm/Pixel, die Beschleunigungsspannung war 12 kV.

Die TEM-Abbildungen (Abbildung 44) bestätigen die Diffraktometrie hinsichtlich der vollständigen Amorphizität des Materials. Der Stoff ist im Elektronenstrahl soweit stabil, dass keine Kristallisationsprozesse eintreten.

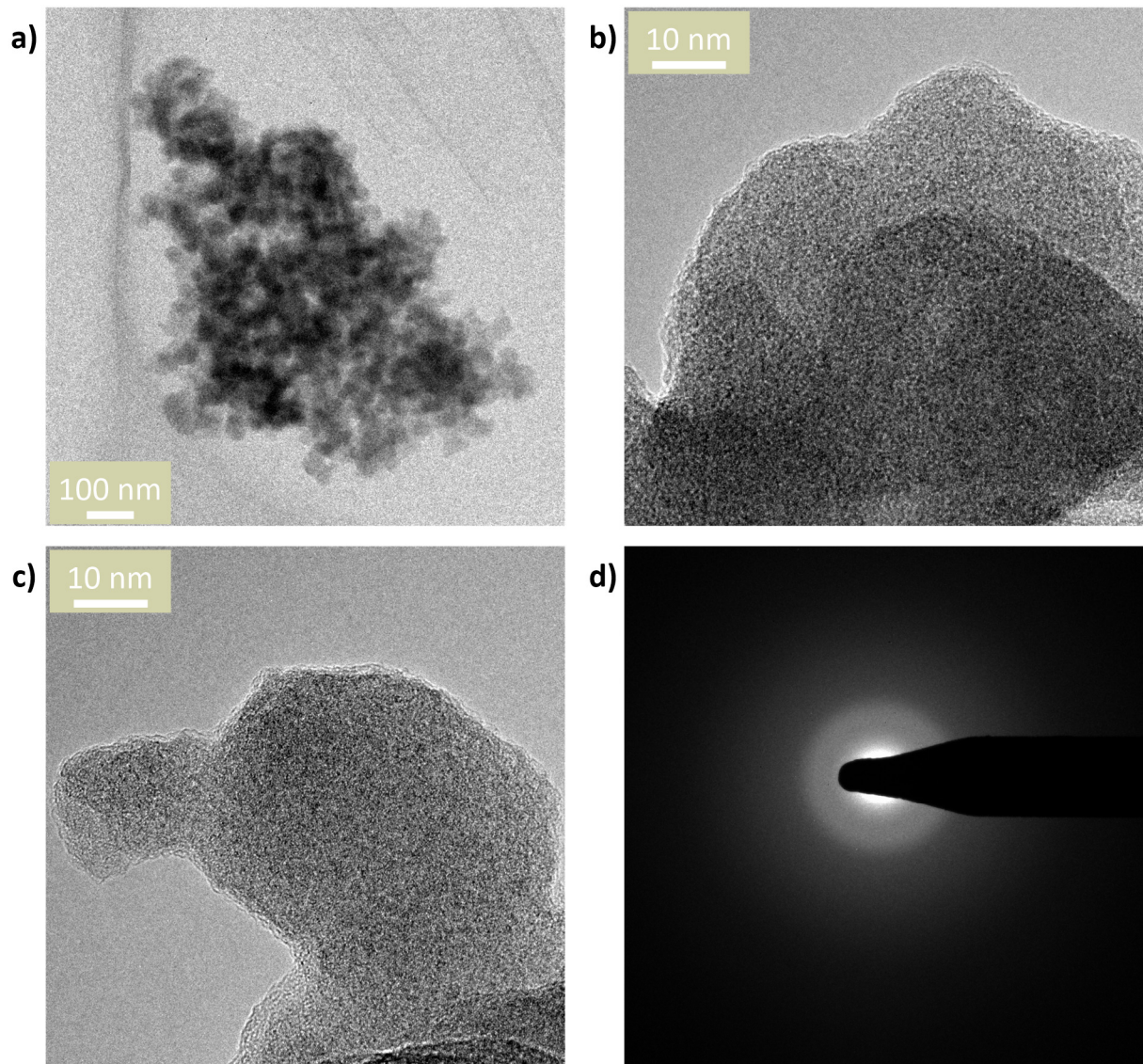


Abbildung 44 TEM-Mikrografien von KVART

Die Einzelabbildungen a) – c) zeigen den Stoff auf verschiedenen Grössenskalen. Einzelabbildung d) zeigt die SAED über das in a) abgebildete Agglomerat.

4.2.2.2.8 Thermische Analyse

Die Thermolyse von KVART wurde in der DTA-TG mit zwei verschiedenen Temperaturprofilen (Endtemperaturen: 500 °C bzw. 800 °C, $dT/dt = 10 \text{ °K/min}$) ausgeführt, da sich erst bei 800 °C ein vermeintliches Ende des Massenverlustes einstellte.

Die DTA-TG-Messung von KVART ist in Abbildung 45 wiedergegeben. Die Probe zeigt über den gesamten Temperaturbereich keine eindeutige Reaktion, sondern erfährt entsprechend dem amorphen Charakter des Materials einen stetigen Abbau über den gesamten gemessenen Temperaturbereich. Der Verlauf der DTA-Kurve in negative Werte mit einem Minimum bei etwa 130 °C deutet zusammen mit der TG-MS (Abbildung 46) auf eine konstante Wärmeaufnahme aufgrund von Gasabgabe der Probe hin. Da der Stoff aufgrund der IR- und XPS-Messung über klar definierte chemische Umgebungen verfügt, ist der Verlauf der DTA-TG bzw. TG-MS auf die kinetische Hemmung des Zerfalls zurückzuführen. Aus den Daten lassen sich aufgrund der Zersetzung über den gesamten Bereich keine Hinweise auf eine Kristallisation bzw. einen Glasübergang ableiten.

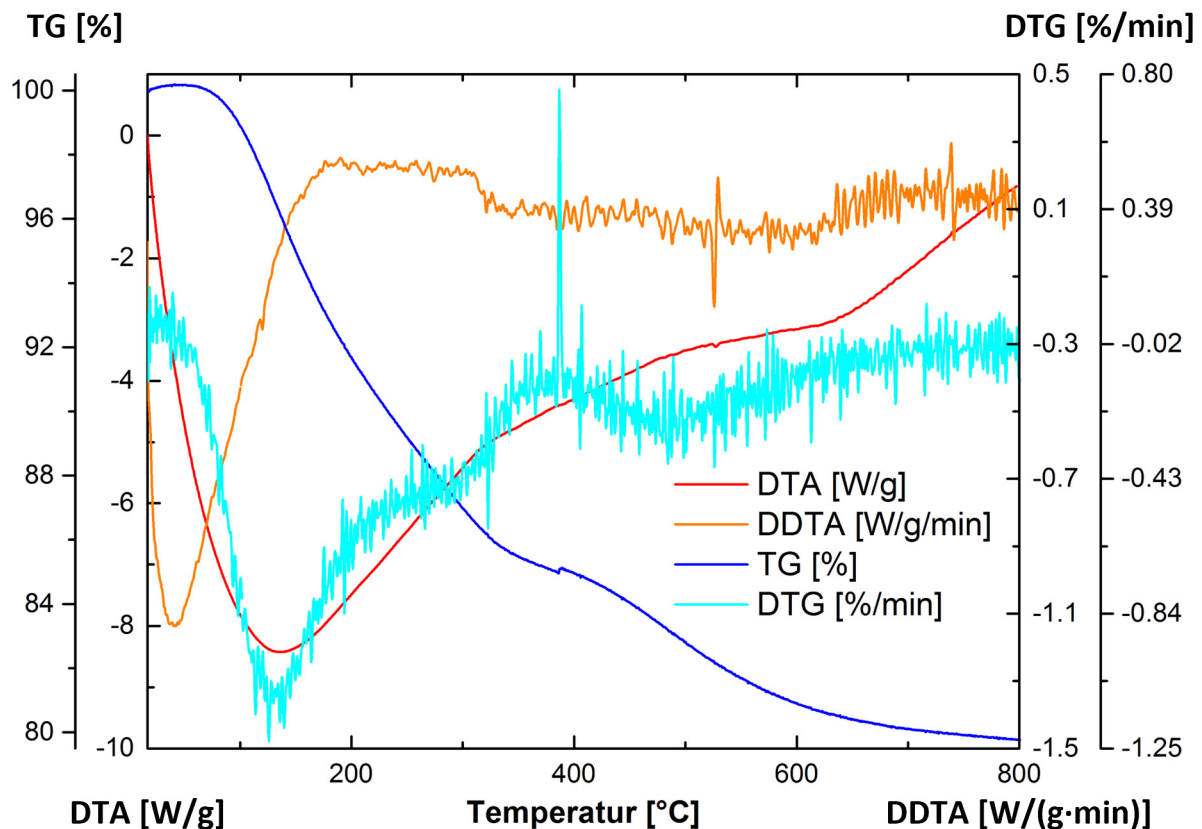


Abbildung 45 DTA-TG-Messung von KVART

Die oberen Achsenbeschriftungen bezeichnen jeweils die aussen liegende Achse. Die Unstetigkeiten sind Messartefakte.

Messparameter: Probenmasse = 31.2 mg, $dT/dt = 10 \text{ °K/min}$, $m(\text{Nb-Tiegel}) = 2.9332 \text{ g}$, dynamische Ar-Atmosphäre = 40 ml/min

Die TG-Kurve in Kombination mit der Massenspektrometrie an den abgehenden Gasen (Abbildung 46) zeigt einen identischen Ablauf, welcher aufgrund des Vakuums lediglich früher einsetzt. Ein weiterer Einfluss der überstehenden Atmosphäre lässt sich nicht feststellen, was auf die Irreversibilität der Gasabgabe hinweist.

Da die Probe bereits bei Raumtemperatur im Vakuum des Ofens Ammoniak abgab, mussten bis zur Einstellung des Hochvakuums für die MS $\approx 48 \text{ h}$ abgewartet werden.

Bei etwa 80 – 85 °C gibt der Stoff grosse Mengen Ammoniak ab (QMID-Kurven mit $m/z = 17, 16$) wobei die Kurven bis 330 °C abflachen und nahezu konstant verlaufen, bis bei 600 °C erneut Zersetzungsreaktionen einsetzen, welche auch Ammoniak freisetzen.

Die Wasserstoffkurve beginnt bei 300 °C mit zunehmender Rate anzusteigen, während die Stickstoffkurve ebenfalls ansteigt. In einem gewissen Umfang dürfte hier der thermisch bedingte Zerfall von abgegebenem Ammoniak für den Anstieg dieser beiden Kurven verantwortlich sein. Unklar ist, ob die unterschiedlichen Kurvenverläufe von Stickstoff bzw. Wasserstoff durch messungsbedingte Effekte oder tatsächlich durch eine separate Abgabe dieser Gase geprägt werden. Die Abgabe von Wasserstoff statt Ammoniak wäre für das beobachtete System eine weitere Oxidation, aufgrund der gefundenen Reduktion erscheint dies jedoch unwahrscheinlich. Daher wird für die Stickstoffkurve eine zusätzliche Abgabe an Stickstoff angenommen, welche die Ammoniakabgabe und deren Thermolyse überlagert und das gemessene Kurvenprofil verändert. Eine zusätzliche Stickstoffabgabe konnte bei der Thermolyse zu KVA150 bzw. 225 nicht beobachtet werden. Parallel zur Wasserstoffkurve findet eine CO_2 -Abgabe statt, welche jedoch rasch wieder abfällt um zusammen mit den anderen Gasen (abgesehen von Wasserstoff) wieder bei 600 °C anzusteigen.

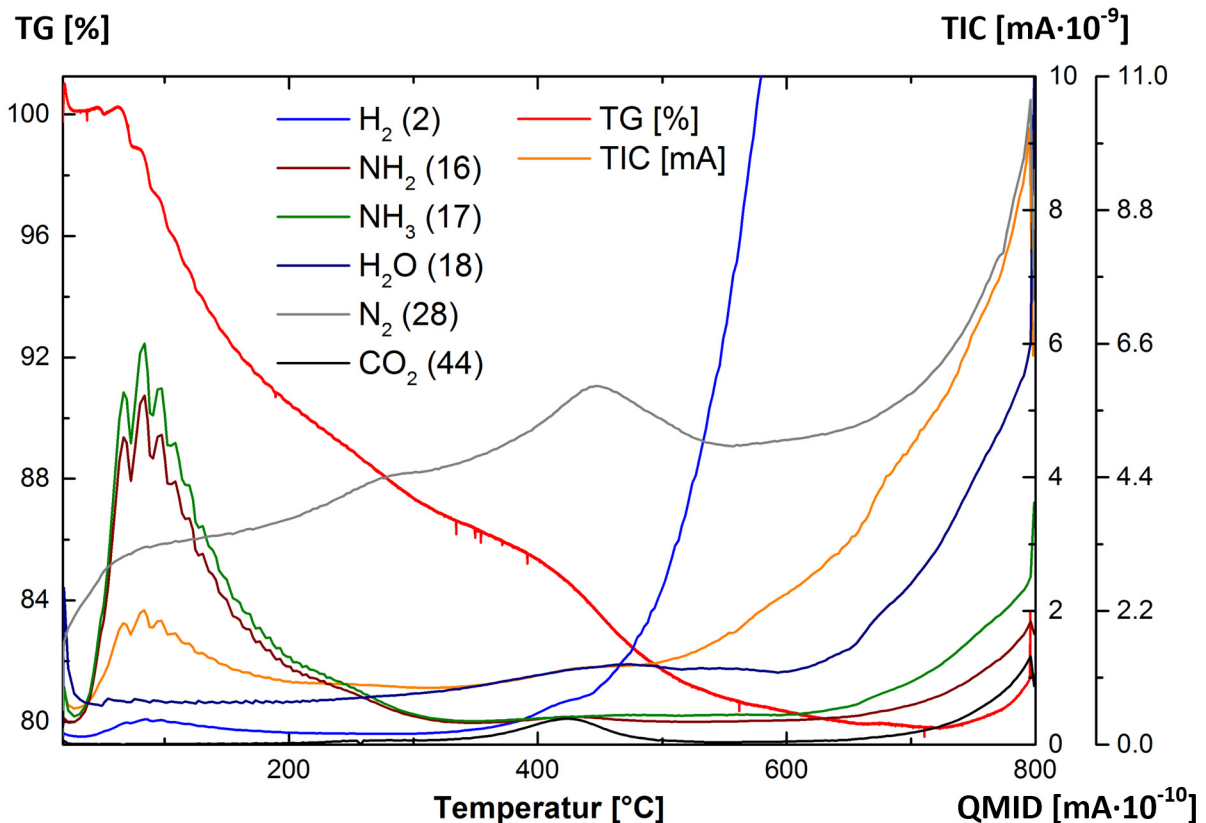


Abbildung 46 TG-MS-Messung von KVART

Der totale Ionenstrom (TIC) ist durch die linke Skala gegeben. Aufgrund ungünstiger Skalierung wurde auf den kompletten Verlauf der Wasserstoffkurve verzichtet. Die Unstetigkeiten in der TG-Kurve sind Messartefakte.

Messparameter: Probenmasse = 12.8 mg, $dT/dt = 2 \text{ °K/min}$, $m(\text{Nb-Tiegel}) = 2.7925 \text{ g}$

Nach beendeter DTA-TG wurde die Probe erneut auf 800 °C aufgeheizt und während 7 h getempert. Das Diffraktogramm des Produktes ist in Abbildung 47 wiedergegeben. Nebst den Reflexlagen von V_2O_3 und VN (letztere stark verbreitert) finden sich weitere, welche nicht zugeordnet werden

konnten. Auffallend sind dabei die beiden Reflexe bei 14.99° (5.90 \AA) resp. 15.27° (5.80 \AA). Die zugehörigen Phasen scheinen im Vergleich mit Vanadiumoxiden bzw. -nitriden nur einen verhältnismässigen kleinen thermodynamischen Stabilitätsbereich zu besitzen, sie treten bereits bei 1000°C nicht mehr auf (siehe 4.2.2.8).

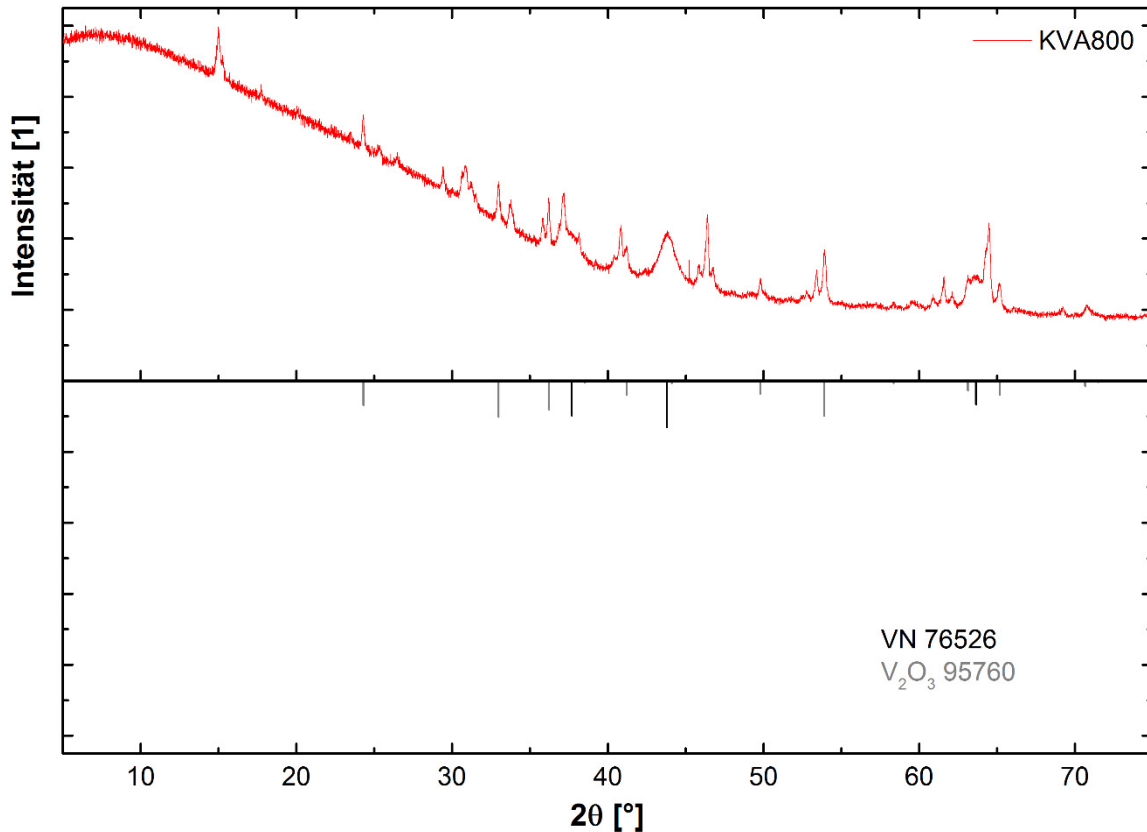


Abbildung 47 Diffraktogramm von KVA800

Um die Bereiche der theoretischen Linienlage von VN finden sich stark verbreiterte Reflexlagen.

4.2.2.3 Thermolysen und Charakterisation des Stammmaterials KVART: KVA150, KVA225, KVA5503, KVA55048 und KVA1000

Die Thermolysen des Stammmaterials KVART wurden in dem in Kapitel 7.3 beschriebenen Ofenaufbau unter statischer Inertgasatmosphäre ($\approx 0.7 \text{ bar}$ Überdruck) in einem tarierten und gedeckten Nb-Schiffchen thermolysiert. Das Ofenprofil ist bis auf die jeweilige Endtemperatur und Haltedauer identisch für sämtliche Experimente, wobei mit 250°K/h aufgeheizt und nach Ablauf der Haltezeit der Ofen im freien Fall abkühlt.

Das zu thermolisierende Material wurde typischerweise in Form von mehr oder weniger groben Stücken ($\leq 3 \text{ mm}$) und teilweise bei grösseren Ansätzen auch als Pulver (wenige 0.1 mm) vorgelegt. Dies erleichtert die Handhabung und erlaubt die Schrumpfung und das makroskopische Erscheinungsbild und seine Veränderung besser zu beobachten.

Die einzelnen Thermolyseprodukte zeigten abgesehen von einem soweit gleichem makroskopischen Erscheinungsbild (schwarzes Material mit muscheligen Bruch, teilweise mit unter dem Lichtmikroskop erkennbaren Schwindrissen (Probe bei 1000°C)) auch eine, erwartungsgemäss mit der Temperatur zunehmende, Schrumpfung.

4.2.2.4 Die Probe KVA150

Die Thermolysetemperatur wurde mit 150 °C im Vergleich mit der TG-MS (bereits innerhalb der abfallenden Flanke der Ammoniakabgabe (Abbildung 46)) und der Literaturangaben zum Ammoniakabbau des Vanadylimides [36] gewählt, dort wurde ebenfalls die Thermolysezeit von 120 h aus den schrittweise angesetzten Abbaukurven abgeleitet.

4.2.2.4.1 Diffraktometrie

Das Diffraktogramm des Thermolyseproduktes zeigt sich ebenfalls vollständig amorph, die Flanke im Bereich von $\approx 7.5 - 35^\circ$ fällt allerdings konstant ab und deutet im Vergleich mit KVART (Abbildung 37) auf den Verlust mindestens eines Abstandsbereiches hin.

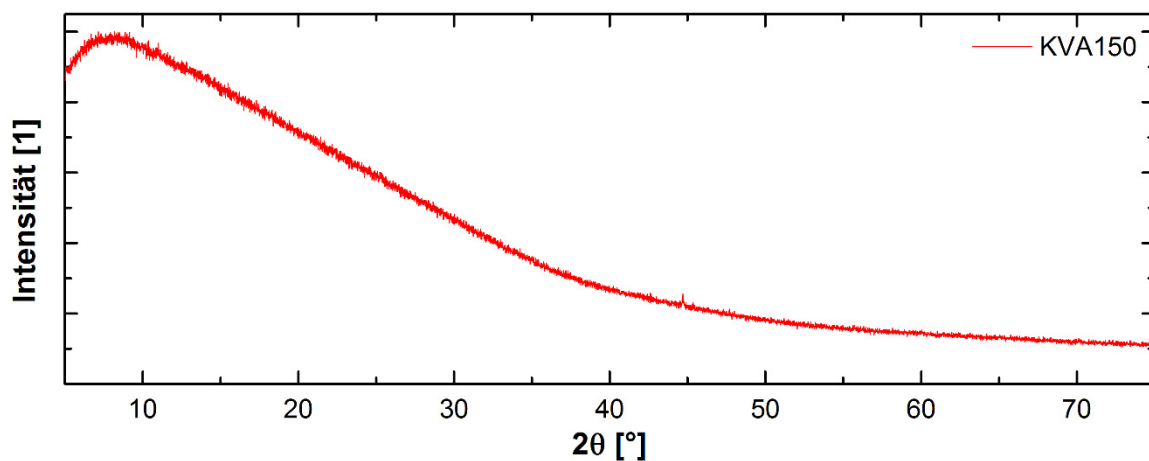


Abbildung 48 Diffraktogramm von KVA150

Das Produkt der Thermolyse zeigt sich unverändert amorph, die abfallende Flanke zeigt jedoch einen konstanten Verlauf. Der Reflex bei 44.70° stellt ein Messartefakt dar.

4.2.2.4.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von KVA150 (Tabelle 36) zeigt, dass der Stoff mehr Wasserstoff als Stickstoff entsprechend einer Abgabe von Ammoniak verloren hat (H/N-Verhältnis: KVART = 1.71, KVA150 = 0.67). Aus den bestimmten H/N-Verhältnissen kann grob ein 3:1-Verhältnis in Übereinstimmung mit Ammoniak abgeleitet werden ($\approx 8\%$ Fehler). Die Berechnung der Oxidationsstufe aus den bestimmten Elementgehalten ergibt für Vanadium 4.62 und zeigt damit keine Änderung des gesamten Oxidationszustandes der Vanadiumatome im Material. Das H/N-Verhältnis in KVA150 ist bereits kleiner als es für Imid notwendig ist. Dennoch findet sich im IR-Spektrum (Abbildung 49) nebst der Imid- auch die Amidschwingungsbande (1599.84 cm^{-1}). Dies zeigt, dass der Abbau der H-N-haltigen Funktionen nicht stufenweise über Amid-Imid-Nitrid stattfindet, sondern vermutlich die lokale Verfügbarkeit von Wasserstoff in gewissem Umfang unabhängig der N-Funktion den Abbau steuert. Die gefundenen Atomgehalte der restlichen Elemente sind konstant, wobei der Vanadiumgehalt eine sehr grosse Standardabweichung aufweist. Der mittlere Gehalt an Sauerstoff erscheint in dieser Probe tiefer als in KVART, jedoch zeigt KVA225 keine nennenswerte Abweichung und die O-Gehalte von KVART und KVA150 überschneiden sich hinsichtlich ihrer Standardabweichungsbereiche.

Tabelle 36 Elementanalyse von KVA150

Element	K	V	C	H	O	N	S	Summe
ω_M [%]	8.28	53.2	1.15	0.71	20.82	14.63	2.89	101.66
$2\sigma(\omega_M)$	0.58	7.22	0.01	0.01	0.66	0.18	0.08	
Atomverhältnis n/V	0.20	:= 1	0.09	0.67	1.25	1.00	0.09	

4.2.2.4.3 Infrarot-Spektroskopie

Das IR-Spektrum (Abbildung 49) zeigt hinsichtlich der Lagen der Banden praktisch durchgehend eine Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen. Ausnahme hiervon stellt der N-H-Pendelschwingungsbereich dar, welcher mit 711.86 cm^{-1} eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erfahren hat.

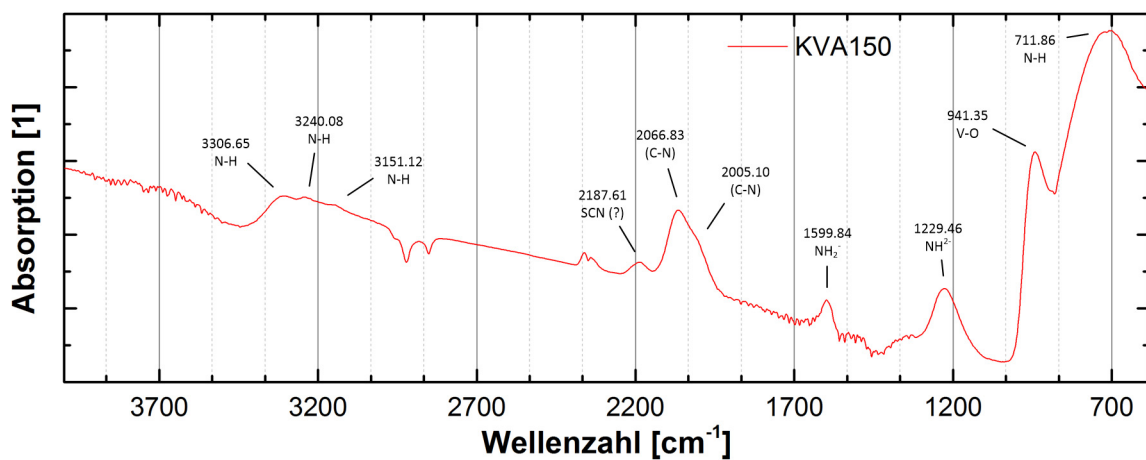


Abbildung 49 IR-Spektrum von KVA150

Die zugeordnete Bande in Klammer (2066.83 cm^{-1} , C-N) findet sich ebenfalls in den IR-Spektren der Ausgangsmaterialien $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot (5\text{H}_2\text{O})$ bzw. dem dehydratisierten Edukt 1109302 (Abbildung 13 & Abbildung 15). Die Schulter dieser Bande wird trotz der relativ grossen Verschiebung ebenfalls C-N zugeordnet.

4.2.2.4.4 XPS-Spektroskopie

Die XPS-Spektren (Abbildung 50) zeigen dieselben Signallagen wie in KVART (Abbildung 39), der Abbau der Stickstoffumgebung der Amid- und Imidfunktion lässt sich im Vergleich mit den Spektren von KVART über die Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen 399.7 eV und 397.1 eV verfolgen.

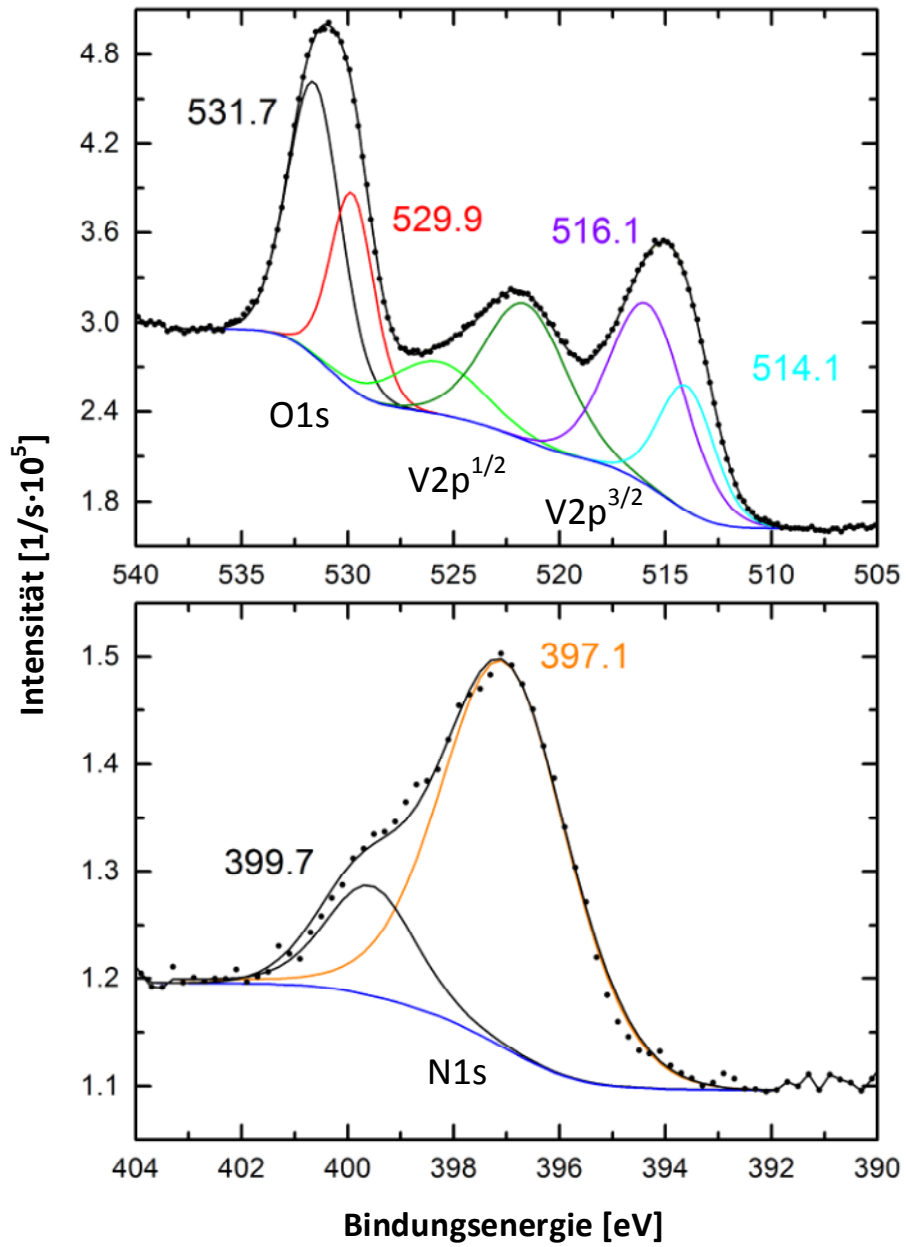


Abbildung 50 XPS-Spektren von KVA150

4.2.2.4.5 Elektronenmikroskopie

REM-Mikrografien von KVA150 (Abbildung 51) zeigen eine Änderung der Morphologie hin zu kleineren und mehr kugelförmigen Partikeln. Dabei scheint die Porengrösse zuzunehmen. Es treten keine Schwindrisse auf; vermutlich wurde die Thermolyse ausreichend langsam durchgeführt. Zudem könnte der Stoff eine genügend grosse Viskosität besitzen, sodass innere Spannungen, hervorgerufen durch Volumenarbeit, ausgeglichen werden können.

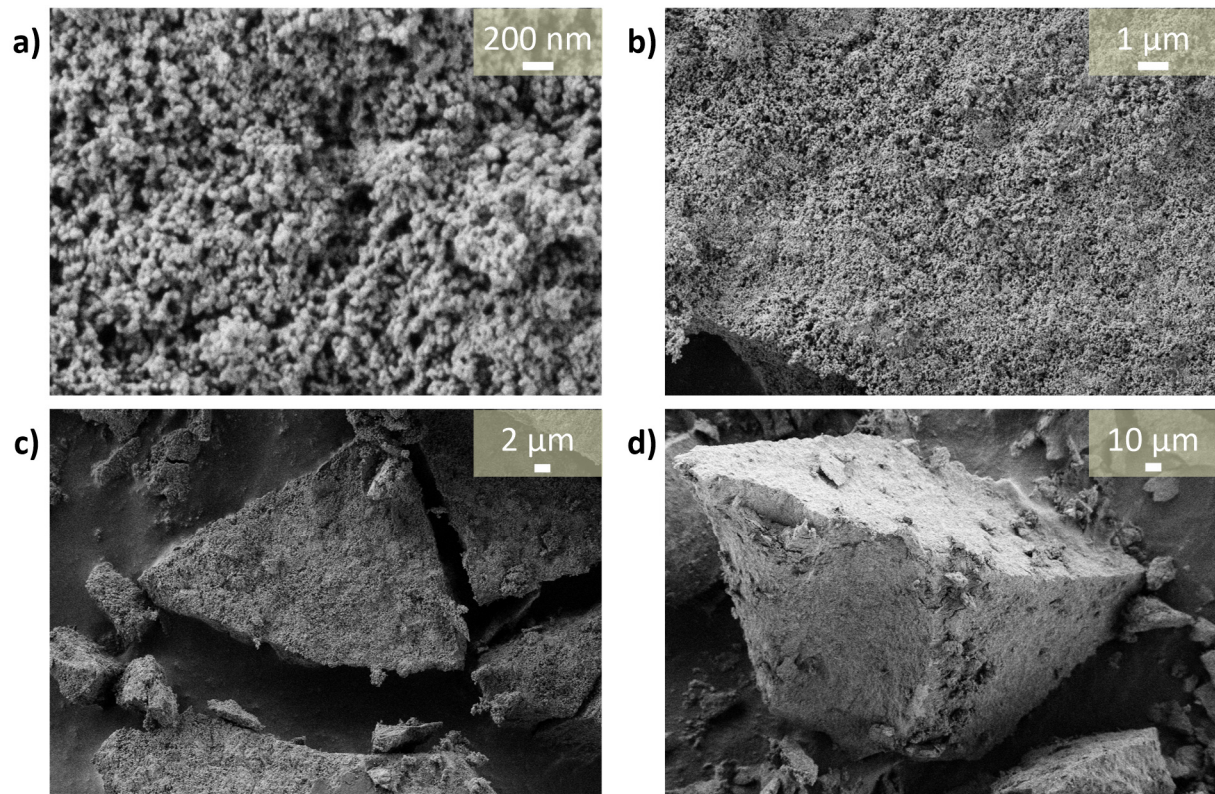


Abbildung 51 REM-Mikrografien von KVA150

Die einzelnen Abbildungen a) – d) geben verschiedene Grössenskalen wieder. a) – c) zeigen Ausschnitte desselben Fragments. Die Fragmente in c) und d) weisen trotz Schrumpfung keine Schwindrisse auf. Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei einem Abstand von 6.8 mm (a) – c)) bzw. 6.7 mm (d)) aufgenommen.

4.2.2.5 Die Probe KVA225

Aufgrund der unvollständigen Ammoniakabgabe wurde eine weitere Thermolyse bei 225 °C während 120 h durchgeführt. Die gewählte Temperatur befindet sich zwar noch innerhalb der abfallenden Flanke der Ammoniakausgasung (Abbildung 46) jedoch findet noch keine CO₂-Abgabe und damit auch keine Reduktion des Vanadium statt. Aufgrund der Irreversibilität der Ammoniakausgasung und der hohen Heizrate der TG-MS bei gleichzeitig langsamer Kinetik der Zersetzung wurde eine praktisch vollständige Abgabe des Wasserstoffs als Ammoniak über die lange Thermolysedauer erwartet.

4.2.2.5.1 Diffraktometrie

Das Diffraktogramm von KVA225 (Abbildung 52) zeigt wie KVA150 (Abbildung 37) eine praktisch gerade Flanke (Verschwinden der Abstandsbereiche bei KVART) und die Andeutung eines neuen Abstandsbereiches um $\approx 46^\circ$.

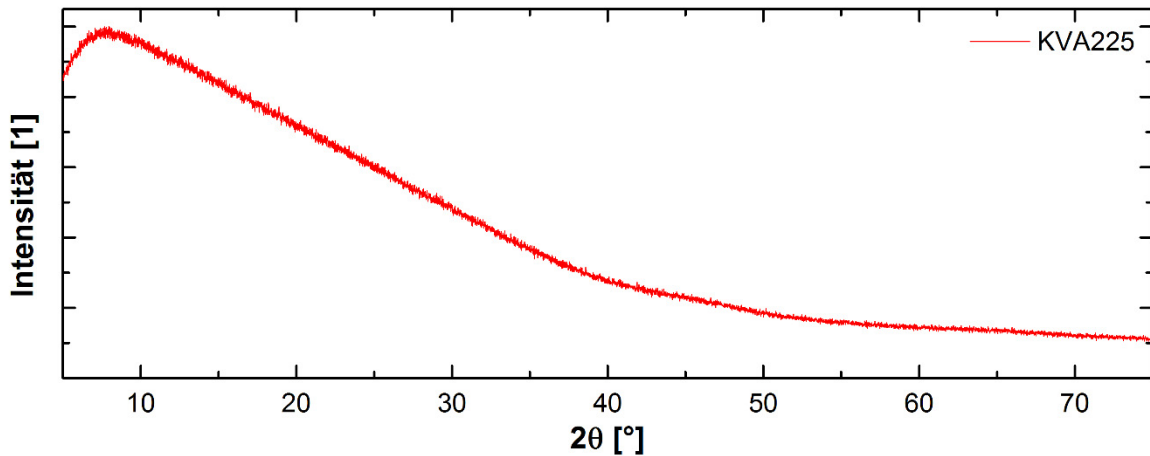


Abbildung 52 Diffraktogramm von KVA225

4.2.2.5.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (Tabelle 37) zeigt, dass die Probe weiterhin eine deutliche Menge Wasserstoff beinhaltet. Das H/N-Verhältnis ist aber gegenüber KVA150 weiter gesunken (H/N-Verhältnis: KVA150 = 0.67, KVA225 = 0.26) Die Berechnung der Oxidationsstufe aus den analytisch bestimmten Elementgehalten ergibt für Vanadium 4.40 und deutet eine Reduktion des V(V) in dem Material an. Der Befund ist nicht eindeutig und die komplementären Methoden (XP-Spektroskopie, TG-MS und Messung magnetischer Eigenschaften) liefern sich widersprechende Ergebnisse.

Tabelle 37 Elementaranalyse von KVA225

Element	K	V	C	H	O	N	S	Summe
ω_M [%]	8.63	54.7	1.17	0.21	22.54	10.87	2.88	100.98
$2\sigma(\omega_M)$	0.05	0.09	0.04	0.04	0.25	0.21	0.02	
Atomverhältnis n/V	0.21	:= 1	0.09	0.19	1.31	0.72	0.08	

4.2.2.5.3 Infrarot-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von KVA225 (Abbildung 53) zeigt nebst der Vanadylschwingungsbande (951.27 cm^{-1}) nur noch die Verunreinigung bei 2041.78 cm^{-1} deutlich. Die Amid- und Imidfunktionen sind bereits zu grossen Teilen eliminiert worden.

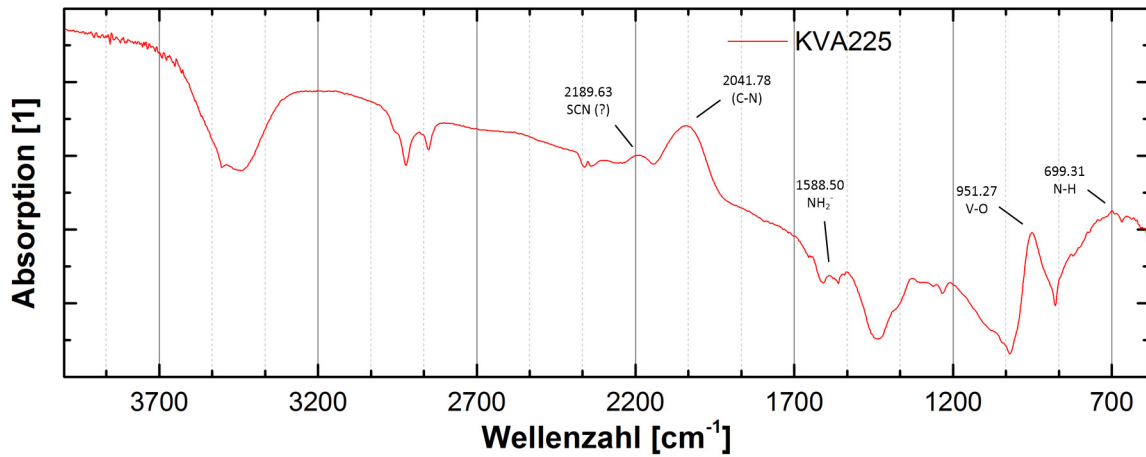


Abbildung 53 IR-Spektrum von KVA225

Die zugeordnete Bande in Klammer (2041.78 cm^{-1} , C-N) findet sich ebenfalls in den IR-Spektren der Ausgangsmaterialien $\text{K}_2\text{VO}(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. dem dehydratisierten Edukt 1109302 (Abbildung 13 & Abbildung 15).

4.2.2.5.4 XPS-Spektroskopie

Die XPS-Spektren zeigen im Unterschied zu denen von KVART und KVA150 die, aufgrund der Elementanalytik bereits angenommen, teilweise Reduktion des V(V) durch das veränderte Verhältnis der beiden $\text{V}2\text{p}^{3/2}$ -Approximanten bei 516.9 und 514.9 eV .

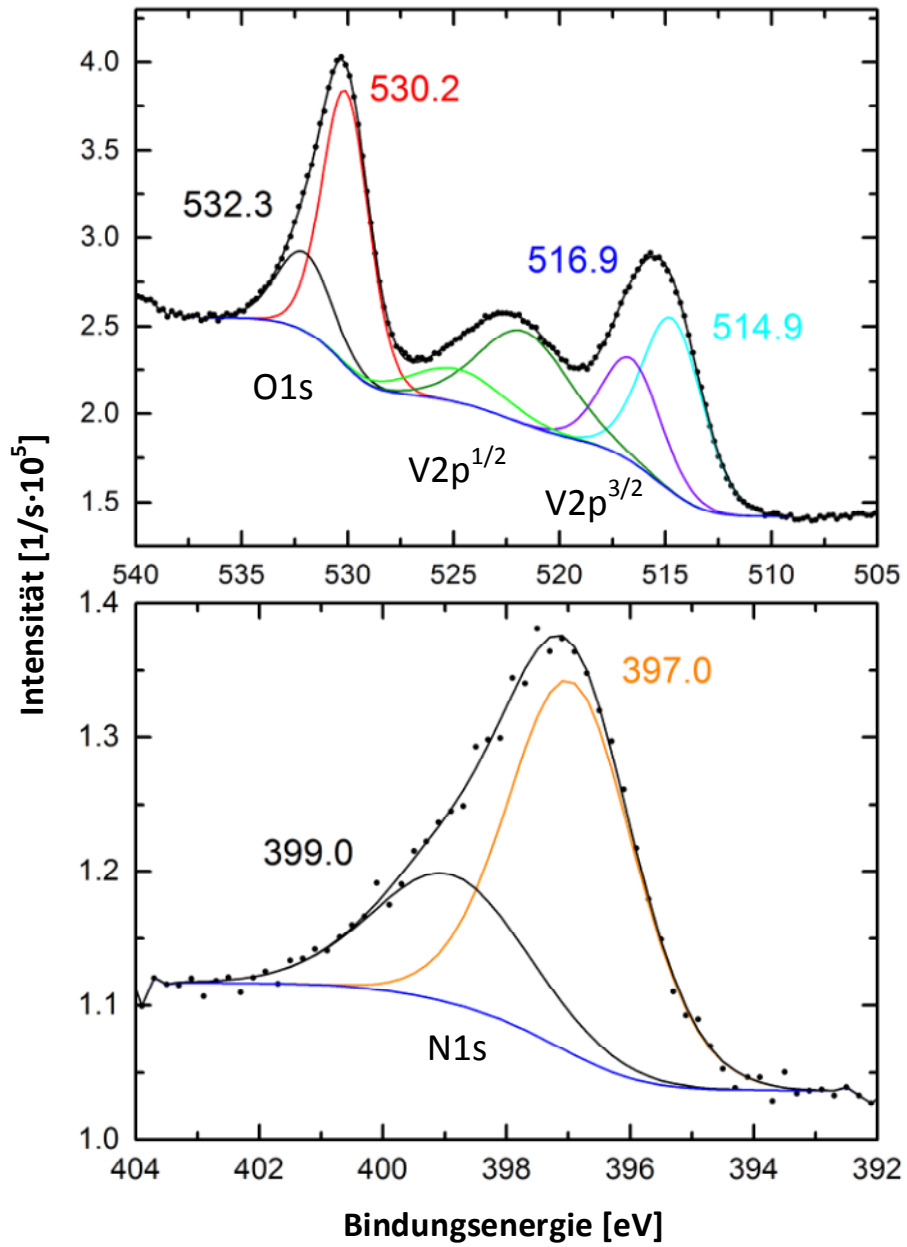


Abbildung 54 XPS-Spektren der Probe von KVA225

4.2.2.5.5 Magnetismus

Das magnetische Moment von KVA225 zeigt einen für Paramagneten typischen temperaturabhängigen Verlauf der Magnetisierung (Abbildung 55). Die Messung zeigt keine Hinweise auf eine Verunreinigung, daher ist die Konstante C eine Materialgröße. Der Wert von C fällt eher gross aus, der Grund hierfür ist aber nicht bekannt. Die Berechnung des Verhältnisses von V(IV) zu V(V) ergibt 0.36 mit einer mittleren Oxidationsstufe von 4.64. Dies zeigt, dass die Probe keine Redoxreaktion während der Thermolyse erfährt.

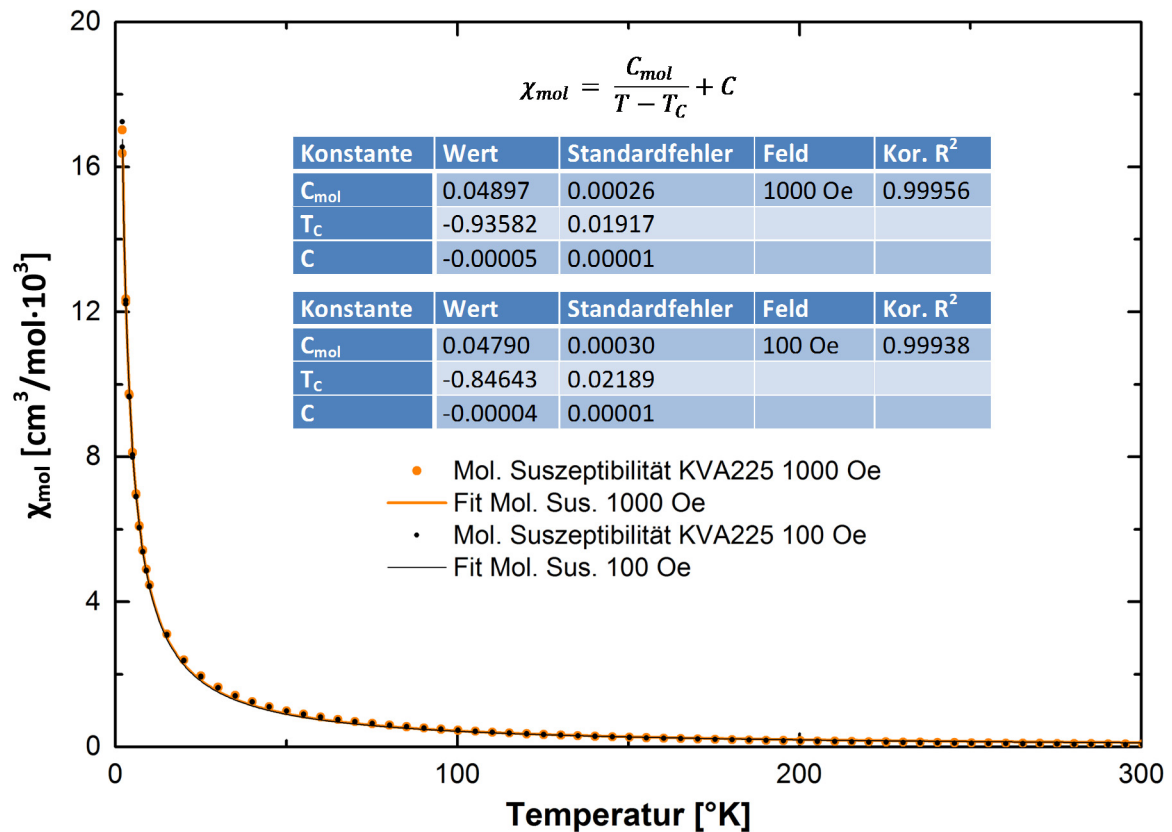


Abbildung 55 Magnetische Suszeptibilität von KVA225

Die Kurvenverläufe entsprechen einem Paramagneten. Die charakteristischen magnetischen Größen sind in den Tabellen wiedergegeben.

4.2.2.5.6 Elektronenmikroskopie

Die REM-Mikrografien (Abbildung 56) zeigen sich gegenüber KVA150 erwartungsgemäss unverändert. Ebenfalls finden sich keine Schwindrisse in den grösseren Materialfragmenten.

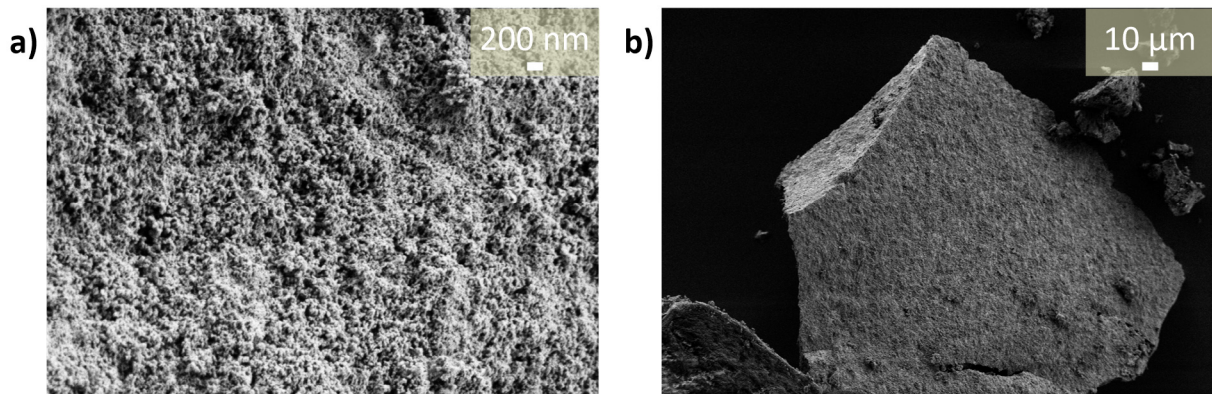


Abbildung 56 REM-Mikrografien von KVA225

Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei einem Abstand von 6.7 mm aufgenommen.

Die ortsaufgelösten EDX-Spektren von KVA225 in Abbildung 57 zeigen auf makroskopischer Ebene keine Inhomogenitäten.

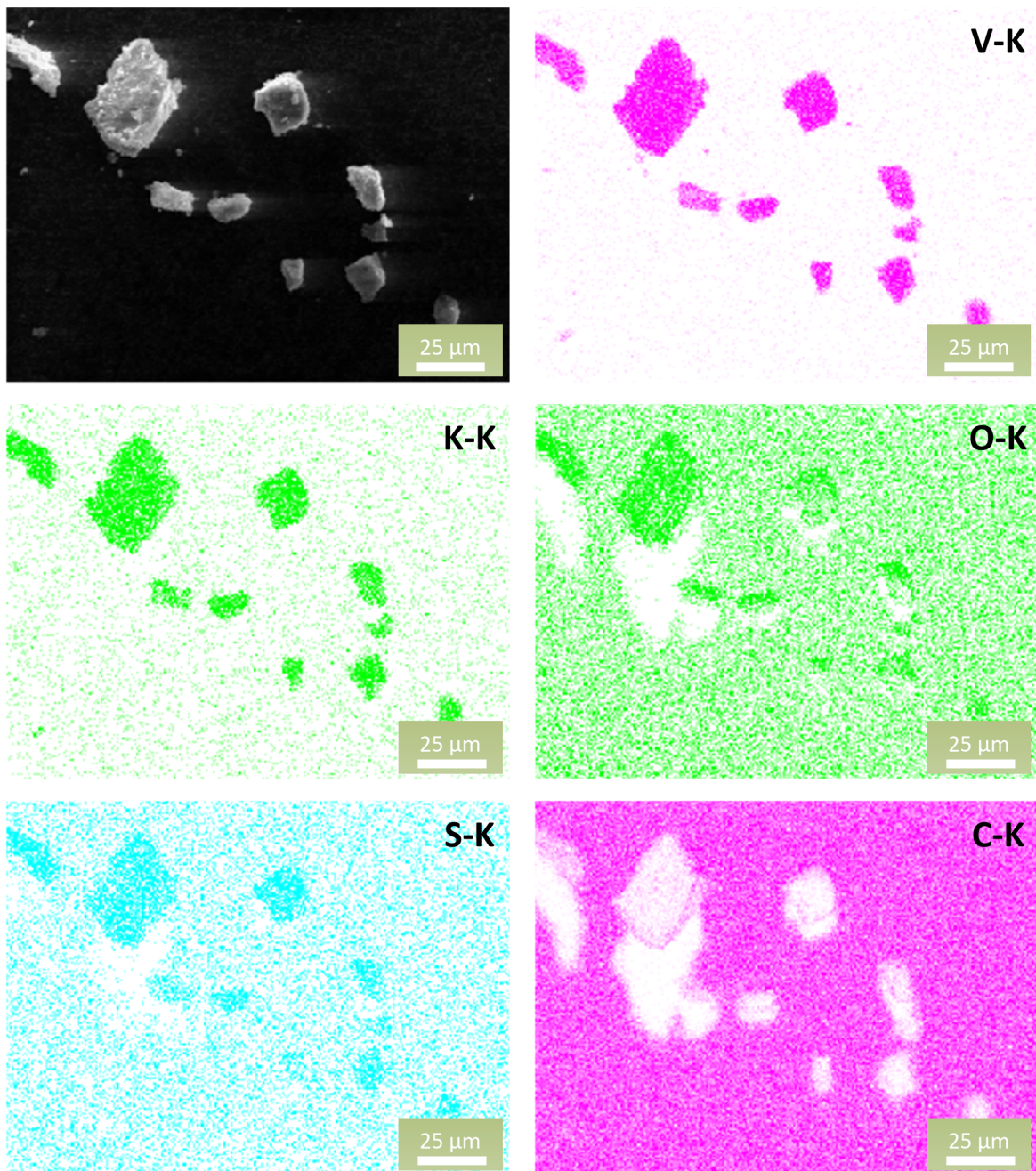


Abbildung 57 Ortsaufgelöste EDX-Spektren von KVA225

Die Schatten unter den Partikeln sind auf die Absorption der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung durch die vorliegenden Partikel in Richtung des Detektors zurückzuführen (vgl. Übersichtsaufnahme mit Einzelabbildung C-K).

Die Auflösung der abgebildeten Spektren beträgt $0.64 \mu\text{m}/\text{Pixel}$, die Beschleunigungsspannung war 20 kV.

Die TEM-Aufnahmen als auch die SAED (Abbildung 58) zeigen die erhaltene amorphe Natur der Probe KVA225. Die Probe wurde auch längerer Einwirkung des Elektronenstrahles ausgesetzt um eine eventuelle Veränderung etwa in Form von Kristallisationserscheinungen zu beobachten. Der Stoff zeigt sich jedoch auch nach der Bestrahlung unverändert amorph.

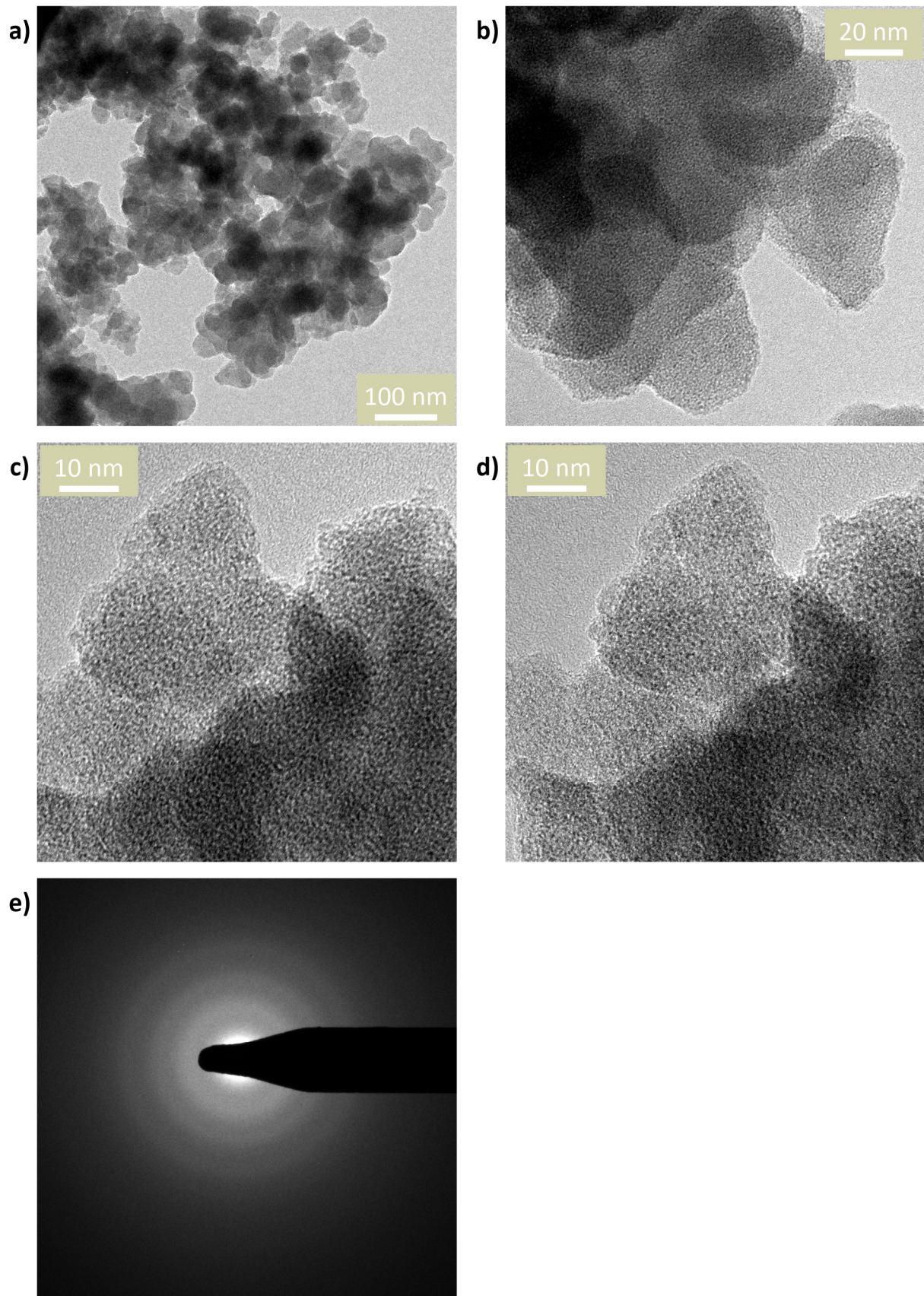


Abbildung 58 TEM-Mikrografien von KVA225

Die Abbildung c) zeigt eine Stelle der Probe vor, die Abbildung d) dieselbe Stelle nach längerer Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl. Einzelabbildung e) zeigt die SAED über das in a) abgebildete Agglomerat.

4.2.2.5.7 Thermische Analyse

Die TG-MS-Messung (Abbildung 59) zeigt im Vergleich mit KVART eine zweite Ammoniakabgabe (IC-Kurven mit $m/z = 17, 16$) mit einem Maximum des Ionenstromes bei 267 °C, welche ebenfalls in der abfallenden Flanke der TG-MS von KVART vorhanden ist. Dies lässt sich gut mit dem Auftreten von zwei unterschiedlichen NH_x -Umgebungen erklären. In Verbindung mit der IR- und XPS-Messung deutet die TG-MS-Kurven beider Messungen auf einen stufenweisen Abbau über Amid-/Imid- ihn zu Nitridfunktionen.

Der Verlauf der Stickstoffkurve zeigt von der durchgehenden Basis vermutlich aufgrund von aussen in das System eintretenden Stickstoffs abgesehen zwei Maxima bei 312 bzw. 435 °C. Sie laufen damit nicht parallel zur Ammoniakabgabe und stellen direkte Stickstoffabgabe des Materials dar. Eine Zuordnung zwischen den Nitridumgebungen und Amid- resp. Imid-Funktion aus deren Zerfall sie resultieren ist nicht möglich.

Die Wasserstoffkurve lässt sich nur im Bereich des lokalen Maxima bei 422 °C mit der Zersetzung von Ammoniak in der Gasphase in Verbindung bringen. Oberhalb 430 °C setzt mindestens eine weitere, starke Wasserstoffabgabe ein. Diese läuft nicht parallel mit der Abgabe von Stickstoff oder Ammoniak und zeigt damit eine Redoxreaktion an.

Der Eintritt des Masseverlustes unterhalb 225 °C ist möglicherweise eine Folge des Vakuums während der Thermolyse im Vergleich zu dem Überdruck während der Darstellung von KVA225 (siehe 4.2.2.3).

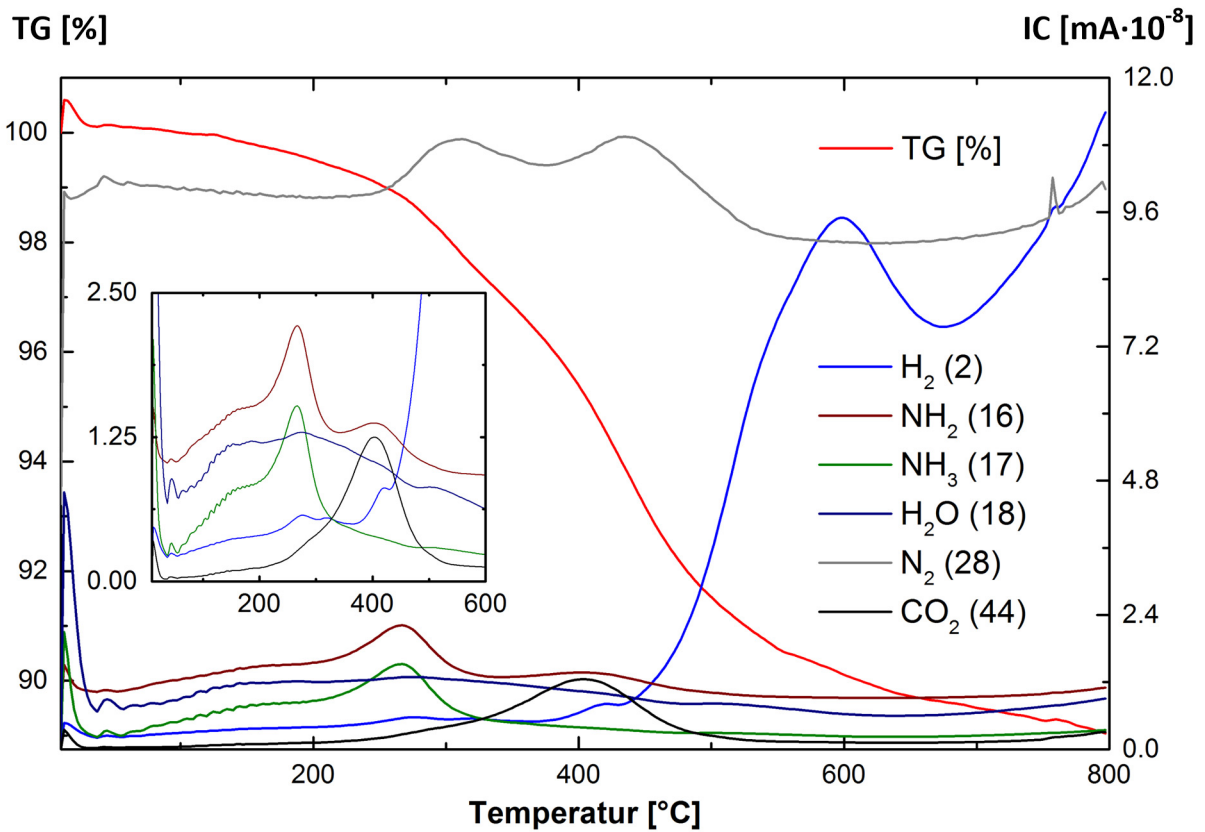


Abbildung 59 TG-MS-Messung von KVA225

Die Vergrößerung zeigt die Ionenströme ausgenommen Stickstoff. Die Unstetigkeiten in der TG-Kurve sowie der MS-Kurven sind Messartefakte. Messparameter: Probenmasse = 11.5 mg, $dT/dt = 2 \text{ }^\circ\text{K}/\text{min}$, $m(\text{Nb-Tiegel}) = 2.7925 \text{ g}$

4.2.2.6 KVA5503

Um eine vollständige Wasserstoffabspaltung in Form von Ammoniak zu erreichen, wurde eine weitere Thermolyse bei 550 °C während 3 h angesetzt. Die gewählte Temperatur liegt zwischen der Abgabe von CO₂ und dem erneuten, starken Zersetzen des Materials $\geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Thermolysedauer ist mit 3 h aufgrund der angenommenen parallelen Stickstoffabgabe in der TG-MS (Abbildung 46) kurz angesetzt worden.

4.2.2.6.1 Diffraktometrie

Im Diffraktogramm von KVA5503 (Abbildung 60) finden sich die ersten, stark verbreiterten Reflexe, welche sich VN (111, 37.63 °, $I_{\text{Rel}} = 73.41$; 200, 43.73 °, $I_{\text{Rel}} = 100$; 220, 63.56 °, $I_{\text{Rel}} = 50.50$) zuordnen lassen. Dies wird durch TEM-Mikrografien sowie SAED-Beugungsaufnahmen bestätigt (Abbildung 65).

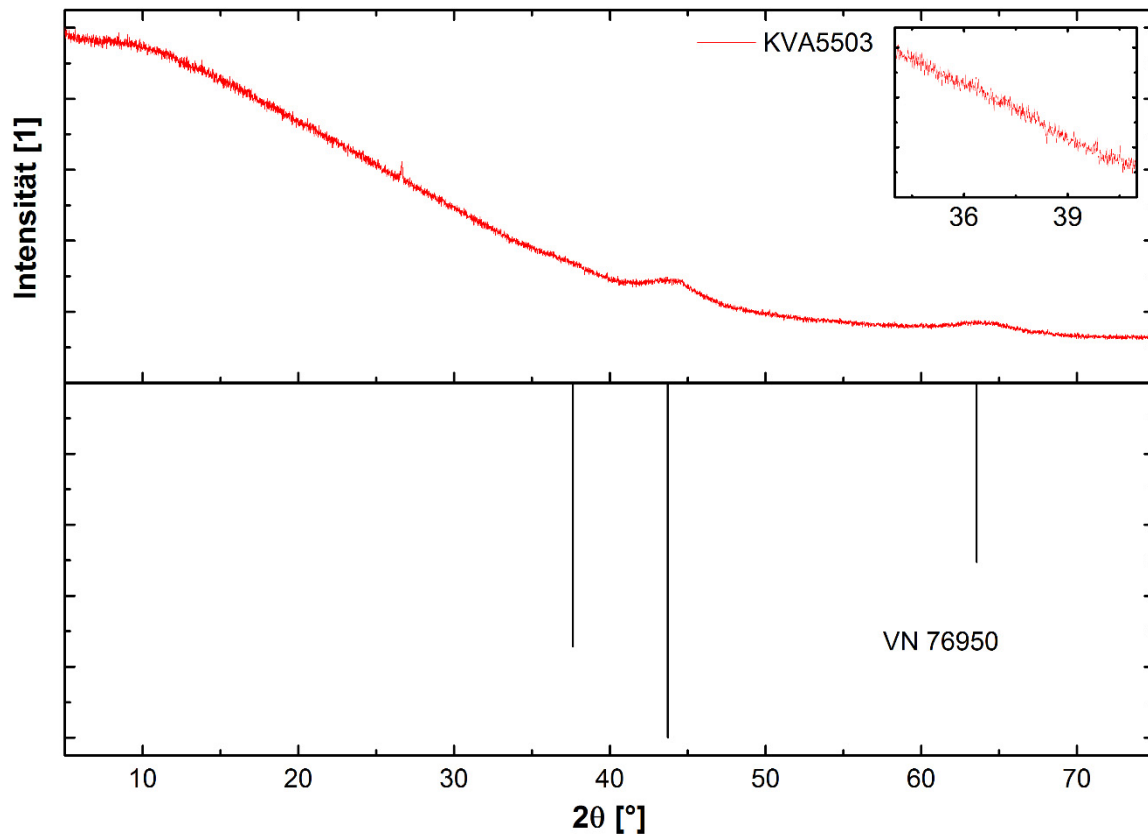


Abbildung 60 Diffraktogramm von KVA5503

Erste stark verbreiterte Reflexe von VN deuten sich an. Der vergrösserte Ausschnitt zeigt den Bereich um den 111-Reflex, welcher sich im Entstehen abzeichnet. Die Reflexlagen überschneiden sich ebenfalls mit $\text{VO}_{0.9-1.15}$, sie sind jedoch bei Thermolyseprodukten höherer Temperatur klar VN zuzuordnen. Bei dem Reflex um 26.66 ° handelt es sich vermutlich um ein Messartefakt.

4.2.2.6.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse weist für KVA5503 eine grosse Abweichung bei der Summe über die Einzelbestimmungen auf. Die ON-Analyse weist eine grosse Standardabweichung auf, während die Bestimmung des O- bzw. N-Gehaltes über die CHN-Analyse deutlich geringer ausfällt. Die Ausgasrate für Stickstoff bei der ON-Analyse (siehe 7.6) zeigt, dass auch diese Werte die effektive Menge im Material unterschätzen. KVA55048 zeigt einen deutlichen grösseren Wert für den N-Gehalt, obwohl diese Probe deutlich länger thermolysiert wurde. Selbst unter Annahme, dass letzterer für die Proben repräsentativ sein sollte, bleibt dennoch eine Differenz der Summe der Einzelmessungen. Die Vermutung ist daher eine Unterbestimmung der Metallgehalte in der Probe. Der Kohlenstoff scheint quantitativ als CO_2 aus der Probe abgegangen zu sein, entsprechend der TG-MS (Abbildung 46). Die Probe weist daher auch eine entsprechend geringere Menge an Sauerstoff im Verhältnis zu Vanadium auf. Wasserstoff ist in der Probe praktisch abwesend. Das H/N-Verhältnis liegt bei 0.12 und ist damit der tiefste Wert der bisherigen Materialien. Diese Werte erscheinen im Vergleich mit KVA55048 (Tabelle 39) jedoch fraglich.

Die Bestimmung der Oxidationszahl des Vanadiums ist bei ≈ 3.5 und zeigt damit eine bereits sehr weit fortgeschrittene Reduktion des Vanadiums an, was sich auch mit der XPS-Messung des Materials deckt (Abbildung 62).

Tabelle 38 Elementanalyse von KVA5503

Element	K	V	C	H	O	N	S	Summe
ω_M [%]	8.58	55.3	0.05	0.06	21.07	6.96	2.03	94.05
$2\sigma(\omega_M)$	0.45	5.21	0.00	0.03	0.13	0.02	0.08	
Atomverhältnis n/V	0.20	1	0.00	0.05	1.21	0.46	0.06	

4.2.2.6.3 Infrarot-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von KVA5503 (Abbildung 61) finden sich im gemessenen Bereich im Vergleich zu KVA225 ebenfalls nur noch die schwach ausgeprägte Vanadylbande bei 955.91cm^{-1} . Die Abnahme der Intensität der Vanadylbande wird als Verbrückung oder Quasipolymerisation der Vanadylzentren über den Vanadylsauerstoff beschrieben [163], was sich mit dem zunehmenden Vernetzungsgrad bei weniger Liganden erklären lässt. Die Verunreinigung bei 2041.78 cm^{-1} ist praktisch abwesend, was sich mit der Zuordnung zu einer C-haltigen Verunreinigung deckt.

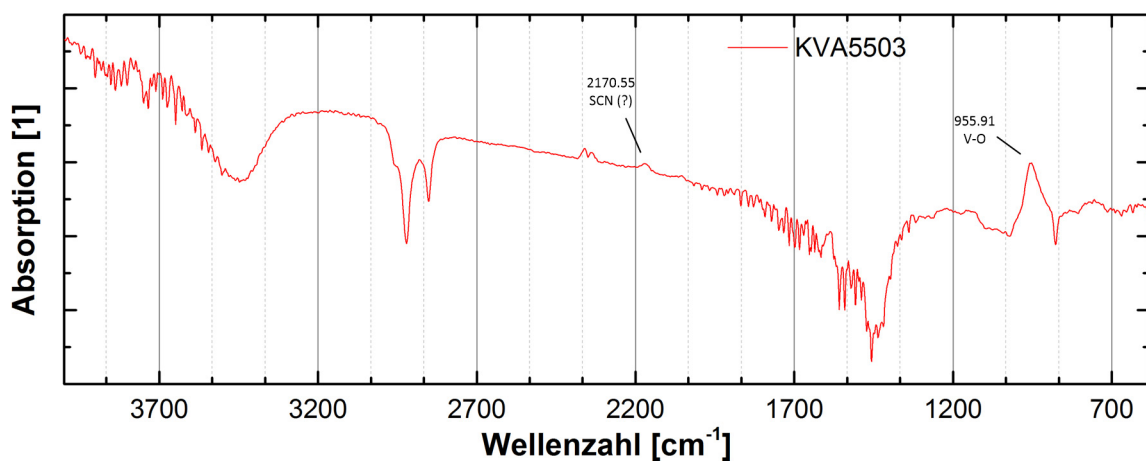


Abbildung 61 IR-Spektrum von KVA5503

Lediglich eine, im Vergleich zum Untergrund stark abgeschwächte Vanadylbande bei 955.91 cm^{-1} sowie eine weitere bei 2170.55 cm^{-1} sind noch im Spektrum vorhanden.

4.2.2.6.4 XPS-Spektroskopie

Die XPS-Spektren von KVA (Abbildung 62) zeigen im Vergleich mit denen von KVART (Abbildung 39) bzw. KVA150 (Abbildung 50) die Reduktion des Vanadiums im Thermolyseprodukt sowie zwei unterschiedliche Nitridfunktionen im Produkt.

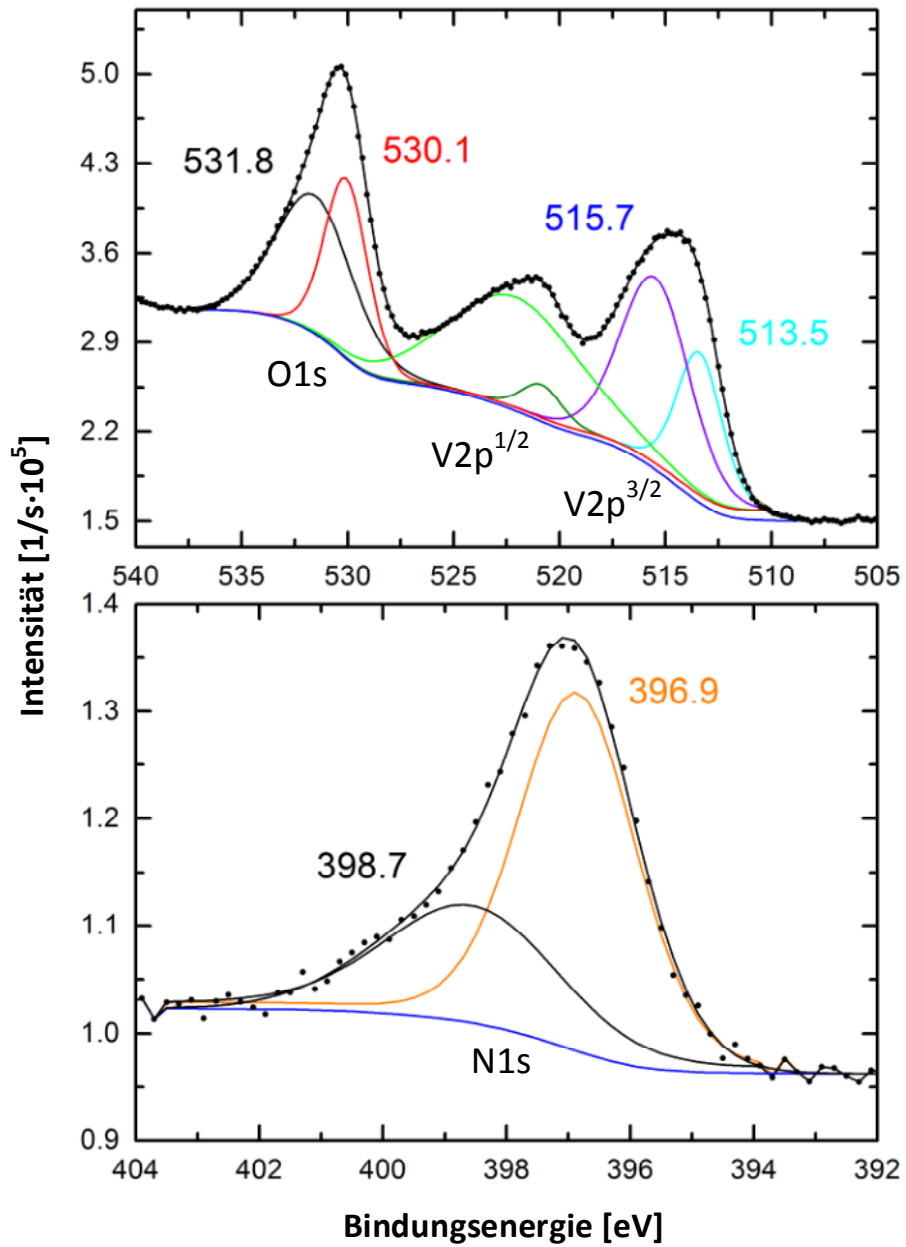


Abbildung 62 XPS-Spektren von KVA5503

4.2.2.6.5 Elektronenmikroskopie

Die REM-Mikrografien (Abbildung 63) zeigen das zu den vorangehenden Materialien praktisch identische Erscheinungsbild. Aus den Mikrografien im Bereich von 100 – 300 nm erscheint der Stoff kompakter als bei KVA150 (Abbildung 51 a)) oder KVA225 (Abbildung 56 a)).

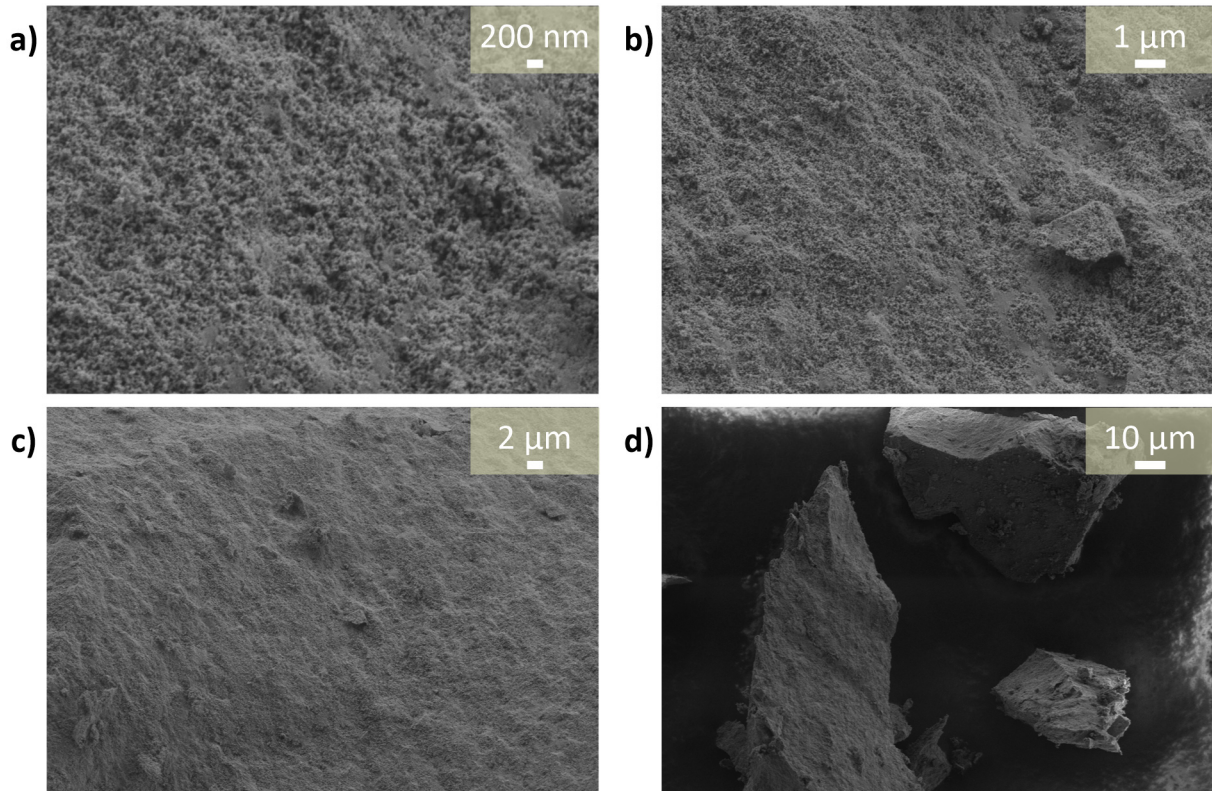


Abbildung 63 REM-Mikrografien von KVA5503

Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bei einem Abstand von 7.5 mm (a) – c)) bzw. 7.6 mm (d)) aufgenommen.

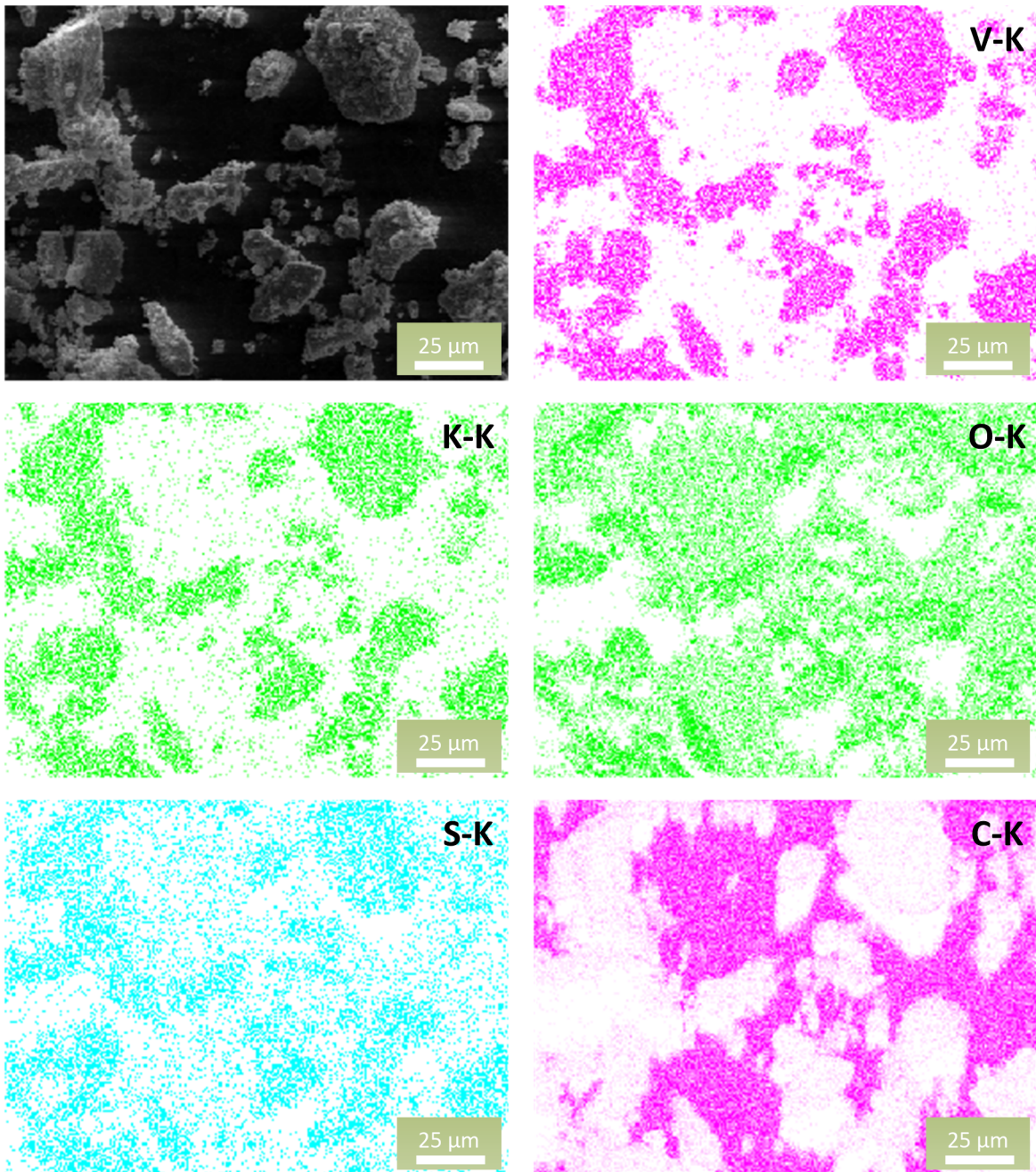


Abbildung 64 Ortsaufgelöste EDX-Spektren von KVA5503

Die Auflösung der abgebildeten Spektren beträgt $0.64 \mu\text{m}/\text{Pixel}$, die Beschleunigungsspannung war 12 kV .

In den TEM-Mikrografien finden sich nanokristalline Bereich eingebettet in das amorphe Grundmaterial (Abbildung 65 b), c)). Das gefundene Beugungsmuster der SAED zeigt das Muster von VN und bestätigt damit die Interpretation des Diffraktogrammes von KVA5503 (Abbildung 60).

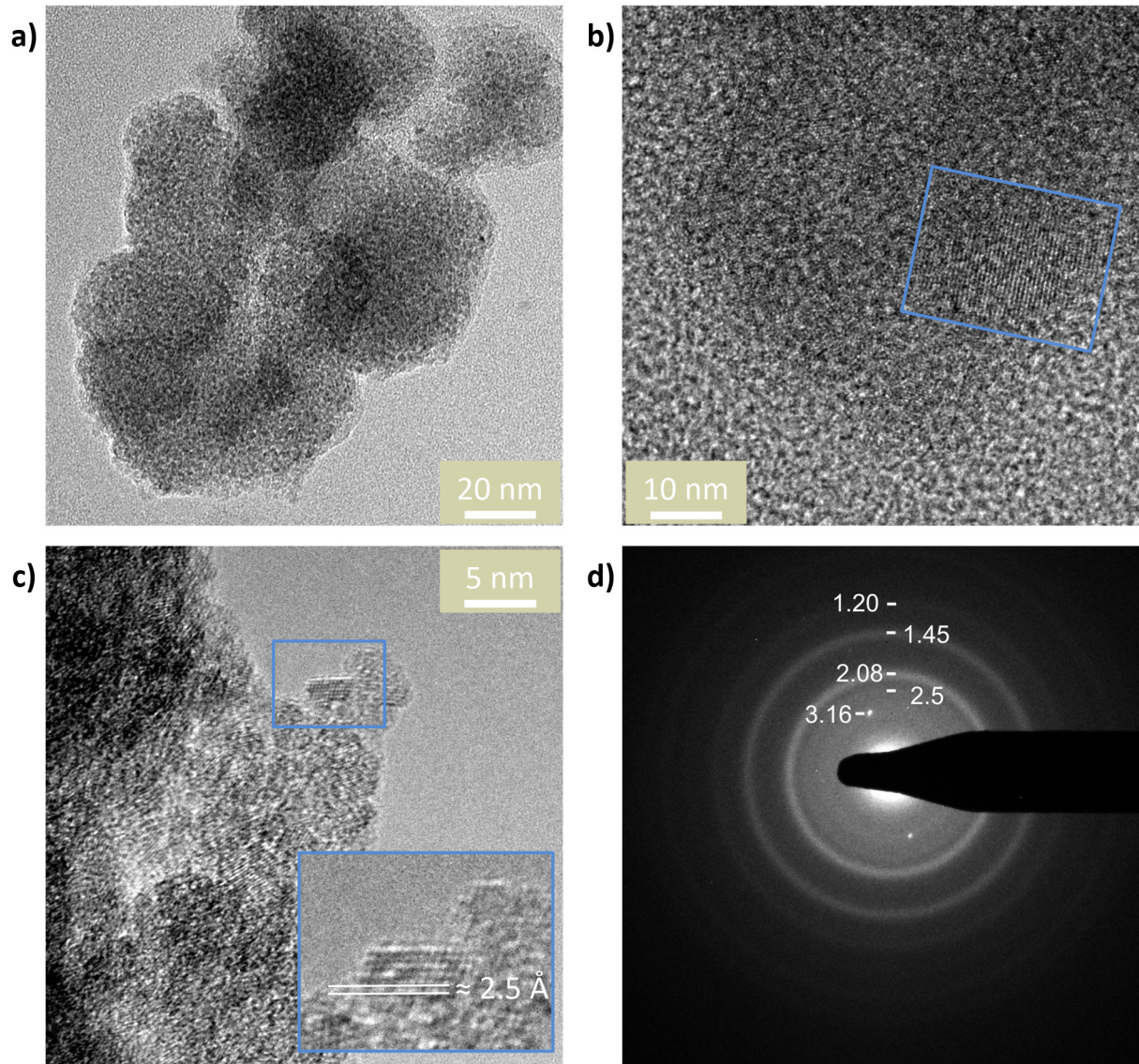


Abbildung 65 TEM-Aufnahmen von KVA5503

4.2.2.6.6 Elektrochemie

Für die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurde die Probe sowohl im Bereich von 1.5 – 0.05 V als auch von 1.5 V – 4 V zyklisiert (siehe 7.11). Das Cyclovoltammogramm (Abbildung 66) zeigt einen breiten Oxidationsbereich, welcher zwei lokale Maxima aufweist sowie einen breiten Reduktionsbereich. Das Fehlen von Potential-Plateaus belegt einmal mehr den amorphen Zustand von KVA5503.

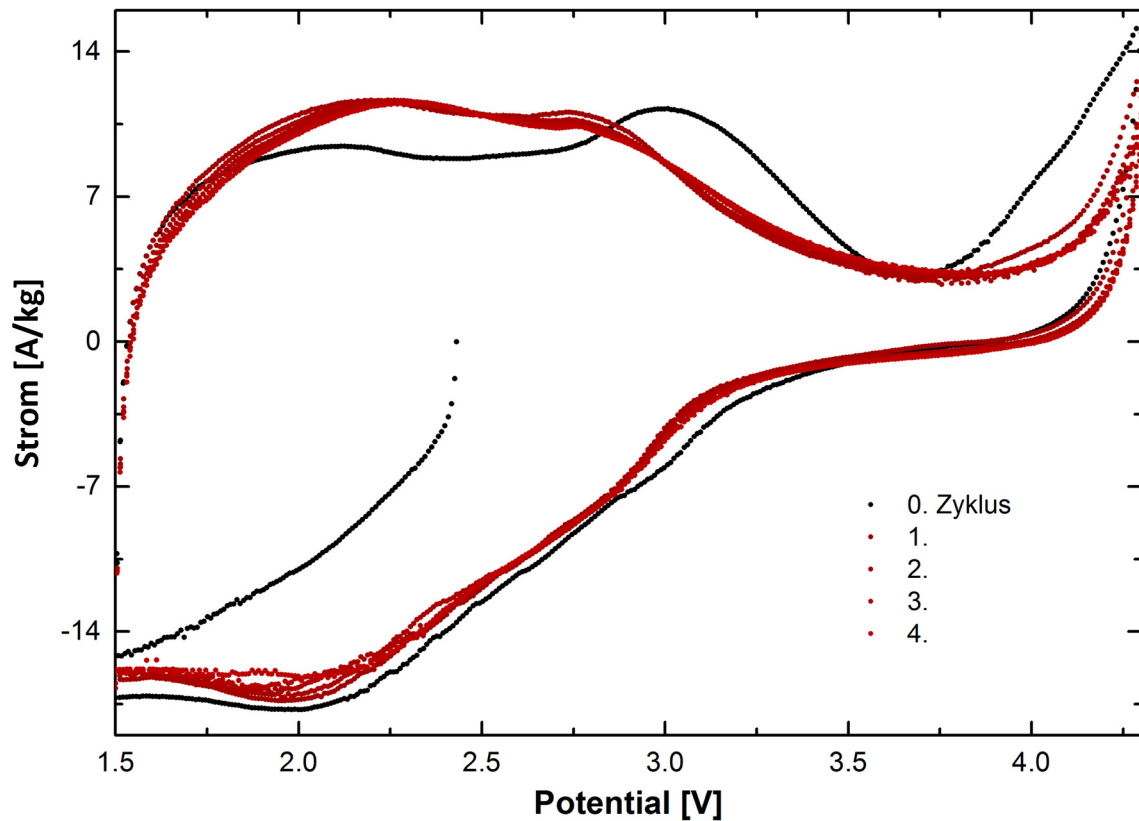


Abbildung 66 Cyclovoltammogramm KVA5503

Messparameter: Aktivmaterial 5.3 mg, $\omega_{AM} = 0.682$, $EMK_0 = 2.43$ V, $dV/dt = 50$ μ V/s

Der bei der kathodischen galvanostatischen Zyklisierung (Abbildung 67) auftretende Strom oberhalb etwa 2.9 V tritt bei der Entladung nicht auf und gehört damit zu einer irreversiblen Reaktion.

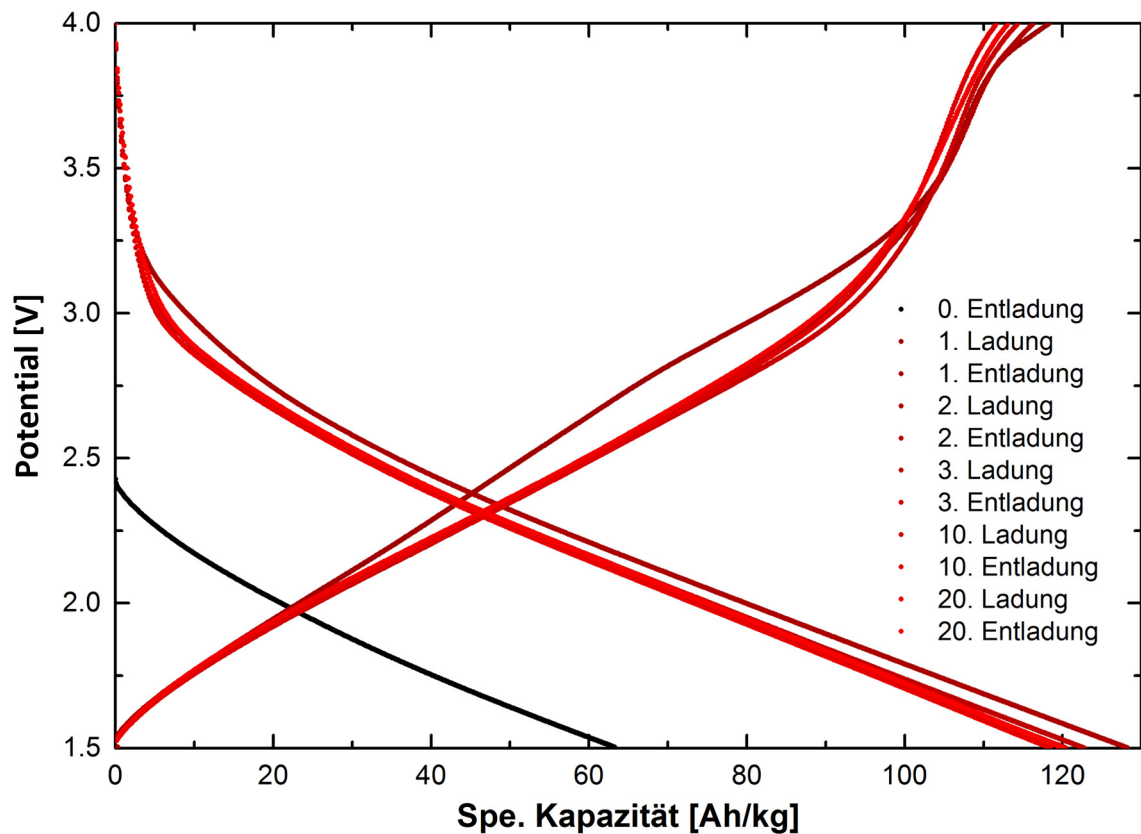


Abbildung 67 Galvanostatische Messung von KVA5503

Angabe des Potential gegen die absolute spezifische Kapazität. Messparameter: Aktivmaterial 6.5 mg, $\omega_{AM} = 0.682$, $EMK_0 = 2.43$ V, Lade-/Entladestrom = 10 A/kg

Der Verlauf der spezifischen Kapazität als Funktion der Zyklisierung des Materials zeigt einerseits eine fortlaufende Reduktion des Materials an, da bei der Entladung des Materials mehr Lithium aufgenommen als bei der Entladung wieder abgegeben wird und eine wieder ansteigende spezifische Kapazität sowohl im anodischen als auch kathodischen Kapazitätsverlauf. Aufgrund der grösseren kathodischen spezifischen Kapazität könnten auch parallel irreversible Prozesse (SEI-Bildung) an der Lithiumanode stattfinden. Der Verlust pro Zyklus (coulombische Effizienz) beträgt im Mittel 94% ($\Delta = 7$ Ah/kg) über die spezifischen Kapazitäten, entsprechend erscheint es unwahrscheinlich eine reine SEI-Bildung als Verlustreaktion anzunehmen. Der Anstieg der spezifischen Kapazität könnte ein Hinweis auf die zunehmende Zugänglichkeit der redoxaktiven Stellen des Materials durch Aufbrechung während der elektrochemischen Lithiierung der Produktfragmente sein. Da der Stoff seiner Struktur nach ein gealtertes Xerogel mit relativ geringer Partikelgrösse im Netzwerk darstellt, ist die Vermutung, dass das System nicht vollständig offenporig ist.

Die maximale reversible spezifische Kapazität von ≈ 120 Ah/kg bei Entladung entspricht 0.41 e/Vanadium. Aufgrund der Unterbestimmung der Metallgehalte in der Probe (siehe 4.2.2.6.2) stellt dies einen vermutlich zu grossen Wert dar. Der gefundene Wert deckt sich mit der Vermutung, dass jeweils nur ein Teil des Materials den elektrochemischen Prozessen zugänglich ist.

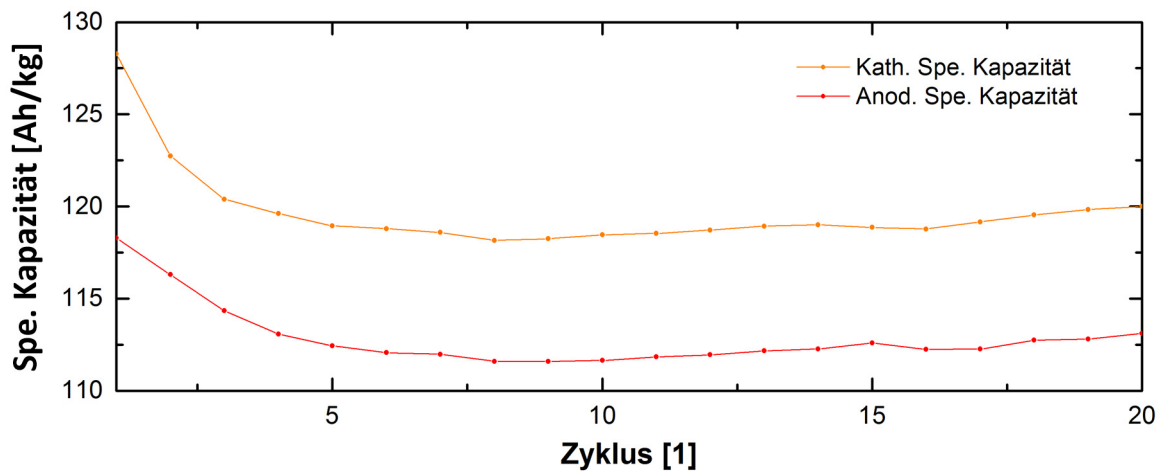


Abbildung 68 Verlauf der spezifischen Kapazität von KVA5503

Gemessen im Potentialbereich zwischen 4 – 1.5 V gegen Lithiummetall über mehrere Zyklen.

Die galvanostatische Zyklierung im anodischen Bereich (Abbildung 69) zeigt eine hohe Lithium-Austauschkapazität. Die Lithiumaufnahme während der 0. Entladung ist mit einer coulombischen Effizienz von 51% ($\Delta = 301 \text{ Ah/kg}$) nur teil-reversibel. Aus der spezifischen Kapazität der 0. Entladung kann eine Aufnahme von 2.09 e/Vanadium abgeleitet werden. Auch dieser Wert stellt aufgrund der fraglichen Elementaranalyse (siehe 4.2.2.6.2) vermutlich eine Überschätzung dar. Aufgrund der beiden Oxidationszustände des Vanadiums (V(IV)/V(III)) im Material (siehe 4.2.2.2) müsste, selbst bei einer grossen Abweichung der berechneten Anzahl an ausgetauschten Elektronen pro Vanadiumatom, eine Reduktion bis zu V(II) stattfinden. Der Vergleich mit der galvanostatischen Messung im anodischen Bereich für VN [199] zeigt einen vergleichbaren Verlauf hinsichtlich der spezifischen Kapazität in demselben Potentialfenster. Im Unterschied zur kathodischen Zyklierung ist offenbar bereits bei der 0. Entladung der gesamte Vanadiumgehalt der Elektrode den elektrochemischen Reaktionen zugänglich.

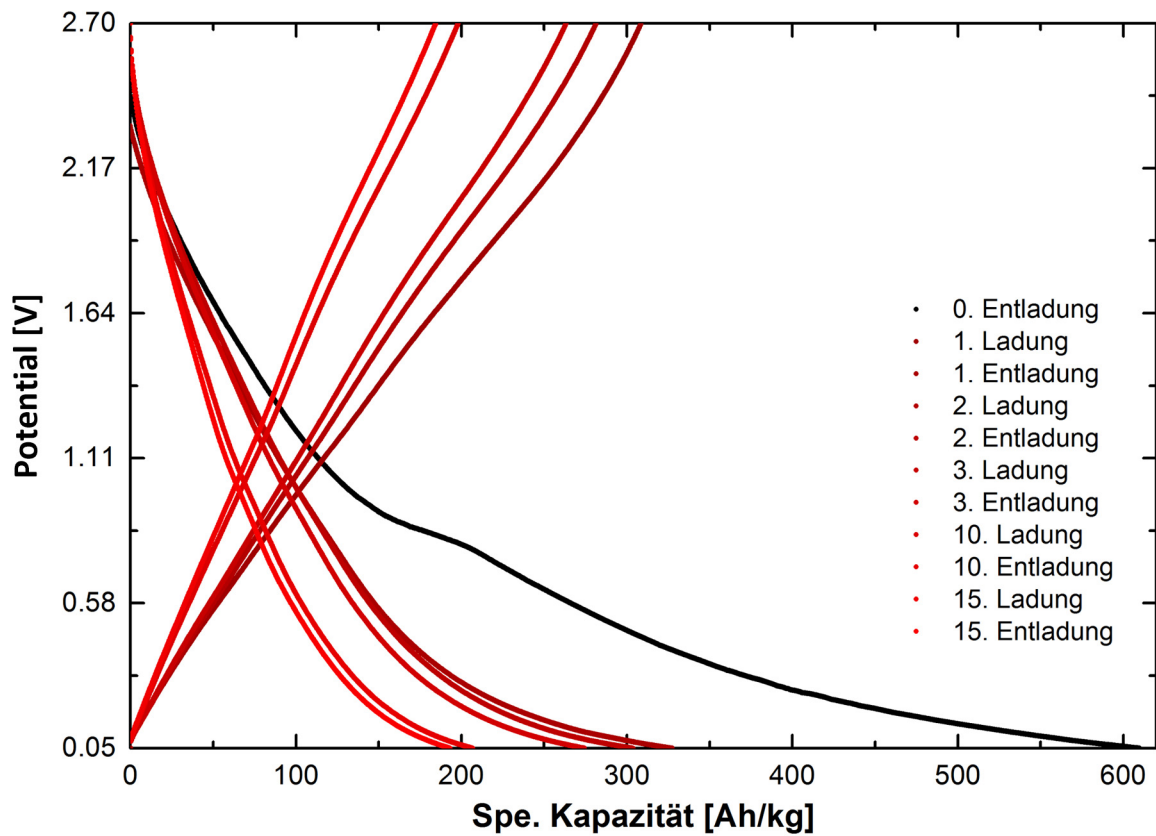


Abbildung 69 Galvanostatische Messung von KVA5503

Angabe des Potential gegen die absolute spezifische Kapazität. Messparameter: Aktivmaterial 3.8 mg, $\omega_{AM} = 0.682$, $EMK_0 = 2.48$ V, Lade-/Entladestrom = 25 A/kg

In den weiteren Zyklen (Abbildung 70) wird dann eine mittlere coulombische Effizienz von 96% erreicht, wobei der Stoff kontinuierlich degradiert. Die Differenz beruht auf einem höheren anodischen Strom, welcher durch eine SEI-Bildung auf dem Elektrodenmaterial hervorgerufen sein könnte.

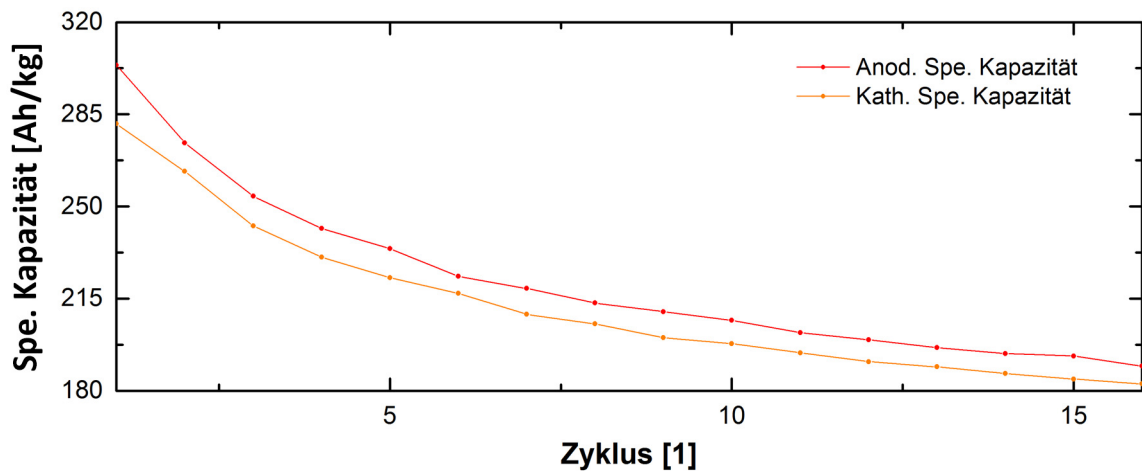


Abbildung 70 Verlauf der spezifischen Kapazität von KVA5503

Gemessen im Potentialbereich zwischen 2.7 – 0.05 V gegen Lithiummetall über mehrere Zyklen.

4.2.2.7 Die Probe KVA55048

Die Probe wurde zum Vergleich mit KVA5503 ebenfalls bei 550 °C, jedoch über einen Zeitraum von 48 h erhitzt um die eintretende Kristallisation und den weiteren Masseverlust zu beobachten. Die Probe verliert dabei im Vergleich mit KVA5503 kein weiteres Gewicht (gesamter Masseverlust $\approx 20 \text{ \omega-\%}$), was auf eine gewisse thermische Stabilität hinweist.

4.2.2.7.1 Diffraktometrie

Abbildung 71 zeigt das Diffraktogramm von KVA55048, bestehend aus hauptsächlich einem amorphen Untergrund, von welchem sich im Bereich der VN-Reflexe sehr stark verbreiterte Reflexe abzeichnen. Die VN-Reflexe (111, 37.63 °, $I_{\text{Rel}} = 73.41$; 200, 43.73 °, $I_{\text{Rel}} = 100$; 220, 63.56 °, $I_{\text{Rel}} = 50.50$) deutet sich gerade schwach an.

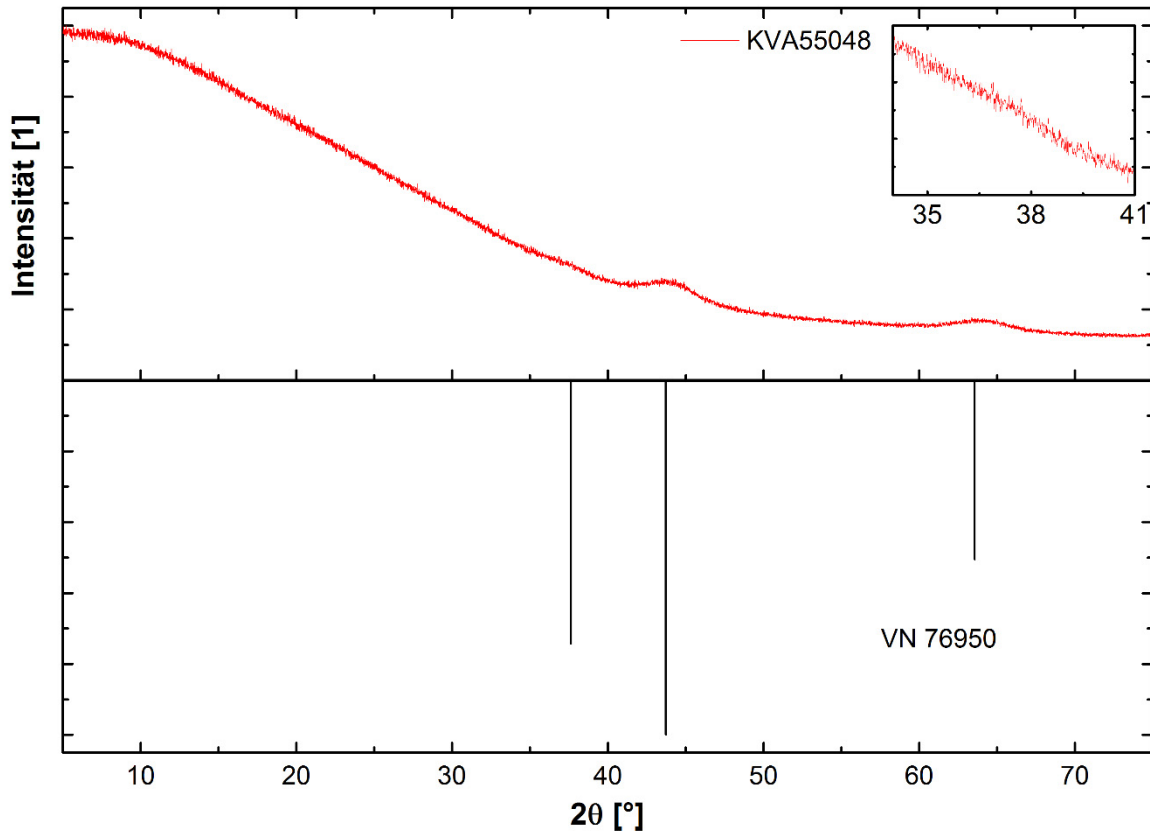


Abbildung 71 Diffraktogramm von KVA55048

Erste, stark verbreiterte Reflexe, die u.U. zu einer der vielen defekthaltigen VN-Varianten gehören könnten, deuten sich an. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich um den 111-Reflex, welcher sich im Entstehen abzeichnet.

4.2.2.7.2 Elementaranalyse

Die Elementanalyse zeigt, dass KVA55048 immer noch deutliche Mengen an Wasserstoff im Vergleich zu Stickstoff beinhaltet. Ebenfalls liegt ein wesentlich höherer C-Gehalt in der Probe als bei KVA5503 vor. Aufgrund der Probleme bei der Elementanalyse von KVA5503 und desselben Massenverlustes sind auch die Werte für KVA55048 nicht gesichert und vermutlich der CHN-Analyse (siehe 7.6) ohne Anpassung der Bedingungen nicht vollständig zugänglich. Da jedoch Kohlenstoff in KVA55048 enthalten ist, wird davon ausgegangen, dass dies ebenfalls in KVA5503 der Fall ist.

Tabelle 39 Elementanalyse von KVA55048

Element	C	H	N	S
ω_M [%]	0.40	0.14	7.31	1.71
Atomverhältnis n/N	0.06	0.27	:= 1	0.10

4.2.2.7.3 Infrarot-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von KVA55048 (Abbildung 72) zeigt hinsichtlich der Banden keinen Unterschied zu dem von KVA5503 (Abbildung 61). Auffallend ist jedoch der Anstieg der Basislinie zu kleineren Wellenzahlen hin sowie die nur sehr schwach ausgeprägte Vanadylbande (958.72 cm^{-1}), was auf eine zunehmende Vernetzung der Vanadiumzentren über Sauerstoff zurückgeführt werden kann; die Ursache des Anstiegs ist unbekannt.

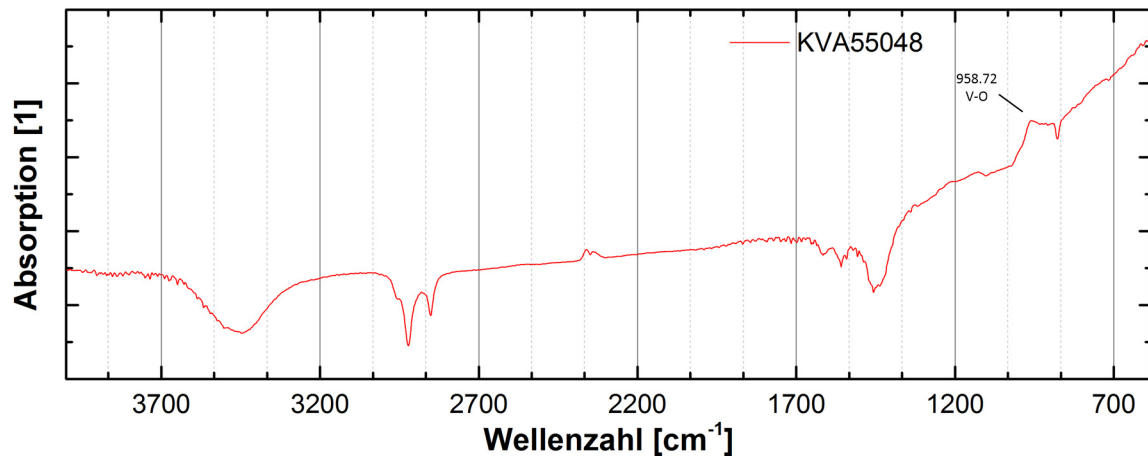


Abbildung 72 IR-Spektrum von KVA55048

4.2.2.7.4 Elektronenmikroskopie

Die REM-Mikrographien von KVA55048 (Abbildung 73) zeigen stellenweise eine Verdichtung der Probe, welche bei KVA5503 (Abbildung 63) noch nicht beobachtet wurde.

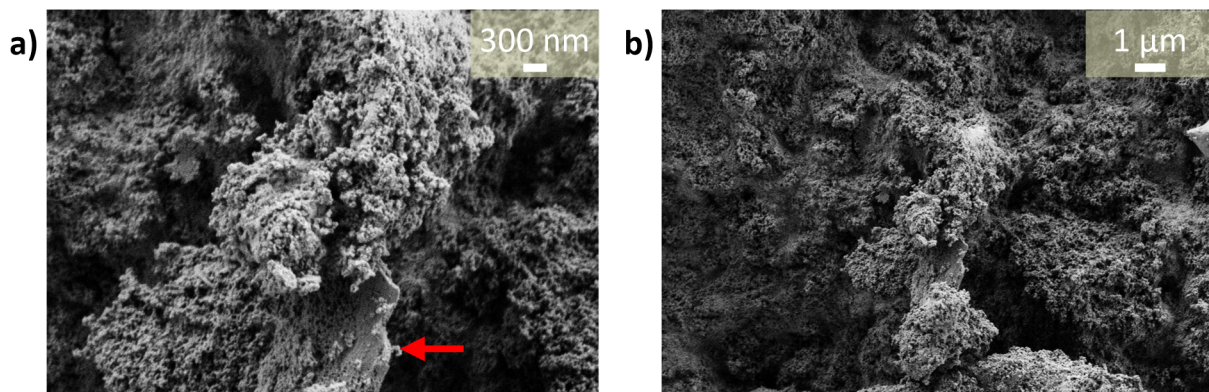


Abbildung 73 REM-Mikrografie von KVA55048

Der Ausschnitt a) ist eine Vergrößerung von b). Neben dem nanostrukturierten Hauptanteil finden sich dichtere Stellen, welche auf einen beginnenden Sinterprozess hinweisen (Abbildung a), roter Pfeil). Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bei einem Abstand von 6.7 mm aufgenommen.

4.2.2.8 Die Probe KVA1000

Es wurde eine weitere Thermolyse von KVART bei 1000 °C während 12 h durchgeführt. Dafür wurde ein kompaktes Stück vorgelegt. Die Probe schrumpfte massiv während des Aufheizens und enthielt Schwundrisse. Der Masseverlust durch die Thermolyse betrug $\approx 30\ \omega\%$. Das optische Erscheinungsbild weicht von den bei niedrigeren Temperaturen behandelten Proben KVA5503 bzw.

KVA55048 deutlich ab. Das körnige Produkt ist äusserlich schwarz, zeigt beim Zerreiben aber einen goldenen Farbton.

4.2.2.8.1 Diffraktometrie

Abbildung 74 gibt das Diffraktogramm des Produktes wieder. Der grösste Anteil des Produktes ist weiterhin amorph. Daneben treten charakteristische Reflexe auf, für die eine mittlere Partikelgrösse von ≈ 50 nm mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel ermittelt wurde, sowie andeutungsweise im Bereich von $20-35^\circ$ eine beginnende Reflexbildung. Die entstandenen mikro-kristallinen Phasen können mit ziemlicher Sicherheit als V_2O_3 und VN interpretiert werden, d.h. dass die Thermolyse einhergeht mit einer Reduktion der Vanadiumzentren. Der Vergleich mit den kristallographischen Daten des stöchiometrischen VN führt zwar zu einer unzureichenden Übereinstimmung, jedoch sind Defektphasen VN_x ($x < 1$) Legion. Bei Annahme einer entsprechend grösseren Gitterkonstante von 4.160 \AA kommen die Reflexlagen gut mit den beobachteten zur Deckung. Die Übereinstimmung der Intensitäten ist zudem überzeugend. Die naheliegende Schlussfolgerung ist daher, dass sich primär ein relativ defektreiches VN_x bildet. Das wäre nicht erstaunlich, weil VN_x -Phasen bis zu $x < 0.4$ in der Literatur bekannt sind [200, 201].

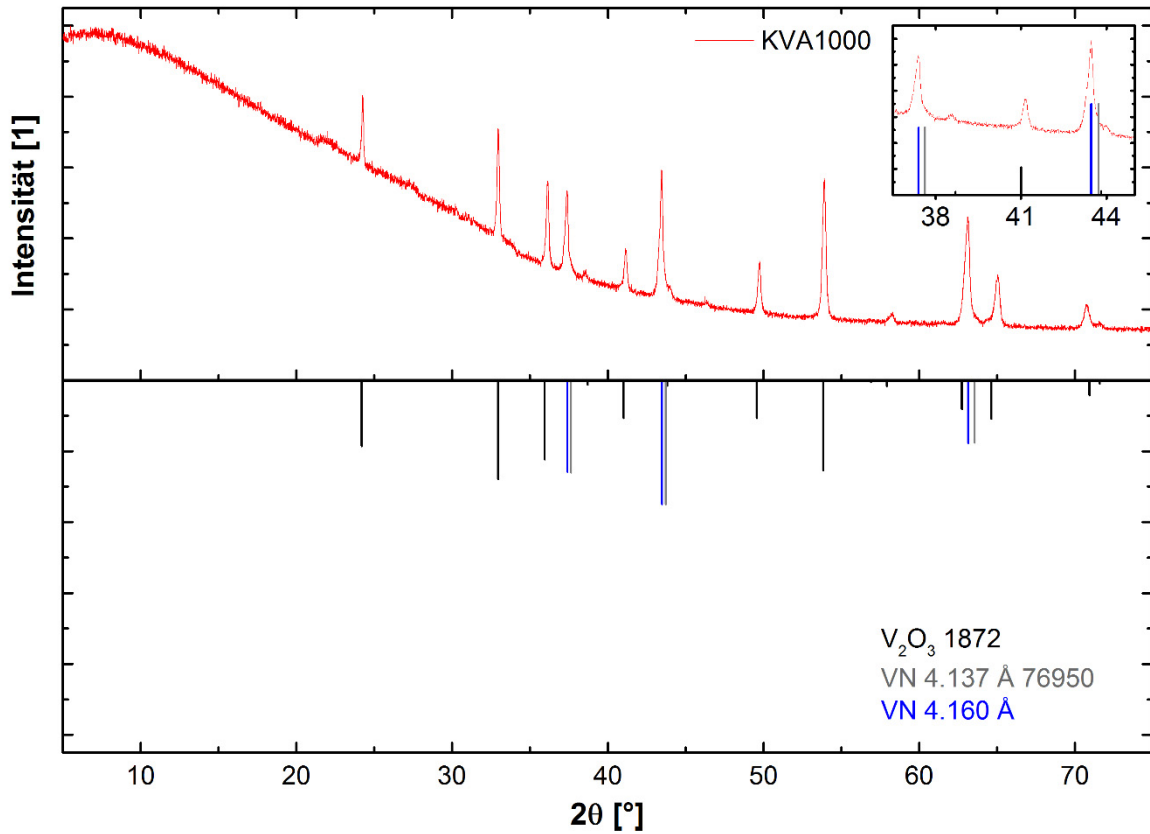


Abbildung 74 Diffraktogramm von KVA1000

Die rote Kurve gibt das gemessene Diffraktogramm wieder. Deutlich erkennbar ist im Bereich von 20-35 ° eine Abweichung der Basislinie zu höheren Intensitäten. Das Linienmuster kann V₂O₃ und N-defektem VN_x zugeordnet werden, wobei die Defektbildung zu einer Aufweitung der Gitterkonstanten zu grösseren Werten (4.160 statt 4.137 Å) führt.

4.2.2.8.2 Elektronenmikroskopie

Die SEM-Abbildungen (Abbildung 75) zeigt morphologisch mindestens drei Komponenten an, die markanteste bestehend aus Faserbündeln. Die größeren Partikel (gut erkennbar in c) bzw. d)) sind wie die Faserbündel mit nanoskopisch strukturiertem Material übersehen. Eine Zuordnung zu den Phasen bzw. Komponenten im Diffraktogramm der Probe ist nicht eindeutig möglich.

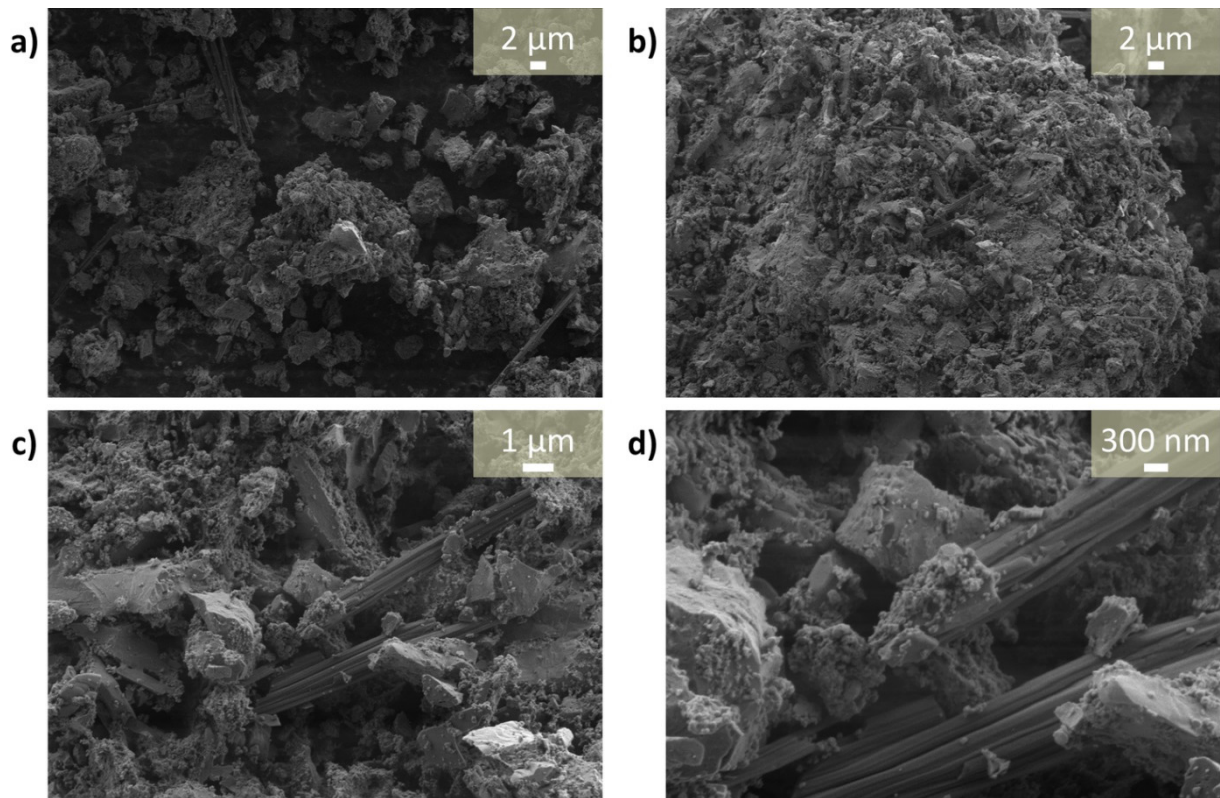


Abbildung 75 REM-Mikrografien von KVA1000

Die Abbildungen wurden mit einem „Inlens“-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bei einem Abstand von 7.6 mm aufgenommen.

Die EDX-Messungen (Abbildung 119) zeigen, dass das Thermolyseprodukt praktisch frei von den zu Beginn vorhandenen Verunreinigungen Kohlenstoff bzw. Schwefel ist und auch sämtliches Kalium aus der Probe ausgetrieben wurde. Die Probe hat aber während der Thermolyse Niob aus der Tiegelwand aufgenommen.

4.2.2.9 Zusammenfassung der Elementaranalysen

Tabelle 40 gibt eine Übersicht über die Elementaranalysen sämtlicher erhaltener Proben. Die Angaben beinhalten das H/N-Verhältnis.

Tabelle 40 Übersicht über die gefundenen Atomverhältnisse im System K-V(IV/V)-O-NH_x

Temperatur [°C]	Bezeichnung	Atomverhältnis n/V							H/N-Verhältnis
		K	V	C	H	O	N	S	
RT	KVART	0.20	1	0.09	2.86	1.32	1.67	0.08	1.71
150	KVA150	0.20	1	0.09	0.67	1.25	1.00	0.09	0.67
225	KVA225	0.21	1	0.09	0.19	1.31	0.72	0.08	0.26
550	KVA5503	0.20	1	0.00	0.05	1.21	0.46	0.06	0.12

4.3 Zusammenfassung

Der alte Traum einer chemischen Sol-Gel-Reaktion für stickstoffhaltige Festkörper ist erst in den letzten 10 – 15 Jahren intensiver von einigen Autoren bearbeitet worden. Dabei sind zwei generelle Routen beschriftet worden:

- a) Die Umsetzung von oxydischen Nanoteilchen zu Nitridnanoteilchen
- b) Die Thermalisierung von Präkursoren, welche sowohl die Metalle als auch Stickstofffunktionen bereits enthalten.

Der Ansatz a) kann keine oxidfreien Produkte garantieren und müssen bei hohen Temperaturen ausgeführt werden. Die kristallinen Nitride müssen daher eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen, was die Anwendung auf wenige Metalle und deren Kombinationen beschränkt. Die Thermalisierung komplexerer Metall-Stickstoff-Verbindungen nach b) benötigt schwer herstellbare Präkursoren, die sich nicht für alle Metalle und vor allem nicht für die Synthese mehrkomponentiger Nitride einfach herstellen lassen. Auch hier werden teilweise sehr hohe Temperaturen benötigt, was zur Zersetzung der mehrkomponentigen Nitride führen kann.

Die hier vorgestellte neue Sol-Gel-Synthese erlaubt eine sehr langsame, potentiell variantenreiche Sol-Gel-Synthese über ein breites Spektrum auch komplexer Nitride. Die tiefen Synthesetemperaturen ergeben nicht nur Zugang zu mehr Nitridphasen mit teilweise deutlich höherem Stickstoffgehalt als bei den Hochtemperaturansätzen sondern erlauben auch die Darstellung metastabiler Produkte. Die erhaltenen Gels beinhalten dabei teilweise bereits Nitridfunktionen. Die Anwendung Sauerstoff-freier Präkursoren erlaubt den auch die Darstellung von vollständig oxidfreien Produkten.

Das Verfahren beruht auf flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel, ist aber durchaus auch in anderen polaren bzw. ionischen Flüssigkeiten denkbar. Voraussetzung ist zunächst die Bereitstellung geeigneter löslicher Präkursoren, die schrittweise zur Reaktion gebracht werden. Das wurde hier über die Verwendung von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ sowie der Synthese von Metallthiocyanaten von Vanadium exemplarisch gezeigt. Diese können unzersetzt in flüssigem Ammoniak gelöst für die Reaktion vorgelegt und bequem mit einem Amid-Präkursor umgesetzt werden.

4.3.1 Kalium-amidonitridocobalt(III)

Die Niederschlagsbildung findet ohne erkennbare Zeitverzögerung statt und der Niederschlag durchläuft bereits im Kontakt mit flüssigem Ammoniak eine Veränderung unbekannter Natur, welche sich an einer schwachen Änderung der Farbe zeigt. Die Alterung des Niederschlages zeigt sich bereits beim Erwärmen auf Raumtemperatur sowohl als Änderung der Farbe in ein tiefes Schwarz als auch durch eine massive Schrumpfung. Diese vollzieht über einen Zeitraum von 12 – 24 h und ist möglicherweise zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen.

Unklar ist, ob die wiederholte Reinigung des Niederschlages eine Wirkung zeigt. Möglicherweise findet eine Chemisorption von KNH_2 als auch KNO_3 statt.

Das erhaltene Produkt ist nicht-stöchiometrisch und zeigt einen grossen Kalium-Anteil. Die Thermolyse zeigt einen vorrangigen N-Abbau, welcher auf die Anwesenheit einer Nitridfunktion bereits im Ausgangsprodukt hinweist. Dies wird durch die TG-MS-Messung gestützt.

Die DTA-TG-Messung deutet auf Abbaustufen hin, welche möglicherweise definierteren Komponenten entsprechen. Die Thermolyseprodukte KANCO200 (a) und (b) beinhalten nebst KNH_2

und vermutlich elementarem Cobalt weitere bisher nicht-identifizierte, kristalline Verbindungen. Die Produkte zeigen die Morphologie eines geschlossen-porigen unregelmässigen Netzwerkes. Die Thermolyse bei 400 °C liefert sicher elementares Cobalt in Form eines in sich zusammenhängenden Körpers mit Poren im (Sub-)Mikrometerbereich. Die Morphologie ist uneinheitlich, was eine Folge von Inhomogenitäten im Startmaterial sein, aber auch auf komplexere Ausgasungs- und Sinterprozessen beruhen kann.

4.3.2 Kalium-oxoamidoimidovanadium(IV/V)

Auch hier wurde bei Kontakt der Eduktlösungen ein sofortiger hellbrauner Niederschlag erhalten, welcher im Kontakt mit dem flüssigen Ammoniak eine Alterung (Schwarzfärbung, Vergröberung) erfährt. Das Produkt zeigt beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine starke Schrumpfung begleitet von einer Sinterung. Die erhaltenen Produktfragmente weisen eine ausgesprochene Sprödigkeit auf.

Auch hier ist das erhaltene Produkt nicht-stöchiometrisch und zeigt noch einen deutlichen Gehalt von Thiocyanat bzw. von seinen Zersetzungsprodukten. Die Thermolyse ergab ein zunehmend kleineres H/N-Verhältnis, welches auf die Bildung eines Nitrides hinweist. Ein vollständiger Abbau von Wasserstoff konnte aber noch nicht erzielt werden.

Eine Reduktion des Vanadiums findet zumindest bis 225 °C nicht statt. XPS-Messungen zeigen, dass bereits im Ausgangsmaterial vor der Thermolyse Nitrido-Funktionen vorliegen. Auch konnte die beschriebene Erhaltung der Vanadylfunktion (siehe 4.1) gezeigt werden.

Die ON-Messkurven (siehe 7.6) liefern nebst der Zersetzung des Startmaterials durch die Thermolysen auch Hinweise auf eine Umlagerung resp. Restrukturierung der chemischen Umgebung eines Teils des gebundenen Stickstoffs. Die Thermolysen zeigen unabhängig von der maximalen Temperatur die Bildung eines sehr stark gebundenen Stickstoffs in einer amorphen Matrix, die bei erhöhter Temperatur zunehmend die Bildung von kristallinem VN zeigt.

Nach längerer Thermolyse (KVA5503, siehe 4.2.2.6) finden sich Hinweise auf eine weitere Nitridofunktionalität in der XPS-Messung. Man findet eine starke Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ähnlich denen von Amiden und Imiden; hierfür kann ein μ_2 -verbrückendes Stickstoffzentrum verantwortlich sein.

Das primäre Fällungsprodukt KVART zeigt eine sehr einheitliche Morphologie in Form eines Gels, dessen ursprüngliche Sol-Partikel eine Grösse im Bereich von 100 nm aufwiesen. Die Morphologie blieb während der Thermolyse auch bei 225 °C erhalten. Erst bei 550 °C konnte über eine Dauer von 48 h eine teilweise Verdichtung des Produktes beobachtet werden. Gleichzeitig findet eine Ausscheidung von VN in Form von Kristallen mit wenigen Nanometern Grösse statt.

Bei 1000 °C finden sich die kristallinen Phasen von V_2O_3 und VN, welche einen bereits weit fortgeschrittenen Zerfall anzeigen.

4.4 Ausblick

Zentraler Aspekt eines Vorgehens wäre die Optimierung der Sol-Gel-Synthese. Dies umfasst die Steuerung der Partikelgrösse und deren Verteilung hinsichtlich mit der Agglomeration zu mehr oder weniger dichten Packungen. Die Agglomeration steht in direktem Zusammenhang mit der Art des erzielbaren Porensystems (offen- oder geschlossen-poriges System), der Grösse und der Grössenverteilung der Poren.

Dies setzt ein besseres Verständnis der einzelnen Schritte der Sol-Gel-Bildung und der Kondensationsvorgänge voraus. Einige, von wässrigen Sol-Gel-Prozessen für oxydischen Produkte bekannte Modelle dürften zumindest teilweise auch hier anwendbar sein. Ein grundlegender Unterschied zu wässrigen Sol-Gel-Prozessen besteht jedoch darin, dass bei der hier beschriebenen Sol-Gel-Variante für Amid/Imid-Systeme keine direkte Reaktion des Präkursors mit dem Solvens eintritt (siehe 2.1). Eine Beeinflussung des Prozesses lässt sich über die folgenden Parameter in unterschiedlicher Weise realisieren:

- a) Temperatur der Synthese
Die Synthesetemperatur ist in der IAEA mit der Siedetemperatur des Ammoniaks bei Normaldruck limitiert. Die untere Anwendungstemperatur ist aktuell auf ≈ -45 °C beschränkt. Mit Verbesserungen der Apparatur sind aber tiefere Temperaturen denkbar.
- b) Präkursorverbindung
Die möglichen Präkursorverbindungen sind z.Z. sehr eingeschränkt aufgrund der Anforderung ihrer Löslichkeit ohne Zersetzung durch das Lösungsmittel.
- c) pH-Wert der Lösung
Dieser beeinflusst bei wässrigen Systemen die Kondensation. Ammoniak als sog. wasserähnliches Lösungsmittel dürfte ebenfalls über Protonengleichgewichte Einfluss auf den Kondensationsverlauf nehmen.
- d) Salze bzw. andere gelöste Stoffe, z.B. Template
Diese beeinflussen die Oberflächenladung der Sol-Partikel und können damit die Agglomeration dieser untereinander verhindern oder begünstigen. Das entstehende Gel hat daher auch eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zur Chemisorption der entstehenden Nebenprodukte.
- e) Edukteverhältnis
Dieses ist bei der ausgeführten Variante des Sol-Gel-Prozesses nur in sehr engen Grenzen wählbar, da der Übergangsmetall-Präkursor und das Fällungsreagenz praktisch stöchiometrisch angewandt werden müssen. Dieser Umstand sollte aber durch die absoluten Konzentrationen der Edukte kompensierbar sein.

Natürlich müssen, wie auch bei anderen Sol-Gel-Verfahren, für das jeweils gewählte System die optimalen Fällungs-, Alterungs-, und Thermolyse-Bedingungen ausgearbeitet werden.

Eine wesentliche Einschränkung, welche sich bei den in der Literatur beschriebenen Synthesen von Übergangsmetallamiden zeigt, ist die verhältnismässig geringe Zahl an unzersetzt löslichen Übergangsmetallpräkursoren. Hier besteht noch zusätzlicher Entwicklungsbedarf (siehe 3.2) um den Zugang zu weiteren Übergangsmetallamiden und –imiden zu eröffnen bzw. zu verbessern.

Die bisher angewandten Methoden der Charakterisation geben nur sehr eingeschränkten Zugang zur lokalen Umgebung der Metalle in den amorphen Produkten (Nahordnung). In Zukunft sollten daher für eine vollständige Charakterisation Methoden wie EXAFS oder EXELFS herangezogen werden.

Versuche zur Verwendung komplexerer Amidverbindungen als die der Alkalimetallamide als Fällungsreagenz konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen noch nicht durchgeführt werden. Ein Schwerpunkt wäre in jedem Fall die Darstellung neuer ternärer bzw. polynärer Übergangsmetall-Aluminium-Nitride.

Die Thermolyse von Amidometallaten der Übergangsmetalle, welche keine stabilen Nitride bilden, führt letztlich zu den reinen Metallen und könnte u.U. auf der Stufe eines metallischen Subnitrides gehalten werden. In Kombination mit dem Sol-Gel-Verfahren könnte den Zugang zu sogenannten „geschäumten Metallen“ von Übergangsmetallen und Subnitriden gestatten.

Die Eigenschaft, unter starker Volumenzunahme zu expandieren, könnte für die Herstellung von Formteilen herangezogen werden. Dabei sollte betont werden, dass die erreichbaren Poren um Größenordnungen kleiner sind als jene in heute üblichen technischen Verfahren des Metallschäumens [202]. Die entstehenden Körper sind makroskopisch einheitlich und zeigen damit gleichmässige physikalische Eigenschaften über das gesamte Volumen hinweg.

Dabei sind gerade bei Porengrössen im (Sub-)Mikrometerbereich häufig grosse Mengen an Sauerstoff an der Oberfläche als Oxid gebunden, welche die mechanischen Eigenschaften des Materials negativ beeinflussen. Die Zersetzung von NH_x -Funktionen-beinhaltenen Metallvorläufer-Verbindungen erzeugt eine reduzierende Umgebung, welche die Oxidbildung zumindest zurückdrängt bzw. exponierte Metallumgebungen mit Nitridfunktionen sättigen kann.

Das Beispiel von geschäumten metallischem Cobalt (siehe 4.2.1.5) zeigte die Anwendbarkeit auf ein Metall, welches den üblichen Schäumungsverfahren aufgrund seines Schmelzpunktes nicht zugänglich ist, bei einer massiv unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Die gefundene „Schäumungstemperatur“ für Cobalt liegt sogar unterhalb derjenigen für Aluminium in technischen Anwendungen [203].

Voraussetzung für die Anwendbarkeit im technischen Massstab ist hier die Bereitstellung eines in seiner Zusammensetzung und Morphologie möglichst homogenen Gels als Metall-Vorläufers. Dies sind Optimierungsziele wie für die Sol-Gel-Prozessführung.

5 Carbido-Aluminide

5.1 Ternäre Aluminium-Carbide und Flux-Synthese

Für die Verbindungsklasse der Carbide ist eine grosse Zahl binärer Carbide und deren Mischphasen bekannt. Im Gegensatz dazu gibt es bisher nur wenige Berichte zu stöchiometrischen ternären Carbiden. Die bekannten ternären Aluminiumcarbide lassen sich bis auf wenige Ausnahmen den folgenden drei Gruppen zuordnen:

- Interstitielle Carbide isotyp zu anti-Perowskit mit der allgemeinen Formel M_3AlC mit $M = Sc, Y, Ti$ und Seltenerdmetalle [204-208]
- Schichtartige Carbide ohne direkte Metall-Metall-Kontakte, die aus abwechselnden Schichten von quasi-binären Carbiden von M_aC_b und Al_cC_d aufgebaut sind. Der häufigste Strukturtyp ist $ScAl_3C_3$, wobei Scandium durch andere dreiwertige (Seltenerd-) Metalle ersetzt wird [209, 210]. Weiter sind noch Verbindungen mit Zirkonium und Hafnium bekannt, welche teilweise eigene Strukturtypen stellen [211-215].
- Für die als MAX-Phasen bezeichneten schichtartigen Verbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1 - 3$, $M = Sc, Ti, Zr, Nb, Ta$ und Cr), in welchen direkte Metall-Metall-Kontakte auftreten, wurden bisher die Strukturtypen Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 und Ti_4AlN_3 publiziert [212, 216].

Weiter existieren noch ternäre Aluminiumcarbide mit teilweise komplexerem Aufbau, welche aufgrund der hohen M/C-Verhältnisse als interstitielle Carbide klassifiziert wurden, wie z.B. Zr_5Al_3C und M_3Al_2C mit $M = Nb, Ta$ und Mo [212, 217]. Letztere können als aufgefüllter β -Mangan-Strukturtypen aufgefasst werden. Interessant sind die beiden Thorium-Aluminiumcarbide $Th_2Al_2C_3$ und $ThAl_4C_4$, welche sich keiner der Gruppen zuordnen lassen [218].

Die überwiegende Mehrzahl der genannten Carbide wurde über eine der eingangs erwähnten Synthesemethoden (siehe 1.2) dargestellt, also bei relativ hohen Temperaturen.

Eine interessanter alternativer Ansatz ist die Verwendung metallischer Fluxe [210, 219, 220], mit der bei deutlich reduzierten Synthesetemperaturen gearbeitet werden kann. Gerade metallische Schmelzen sind in der Lage sowohl Kohlenstoff als auch Carbide zu lösen und geben damit die Möglichkeit einerseits die Synthesetemperatur durch über Grössenordnungen beschleunigte Diffusionsprozesse herabzusetzen als auch das Wachstum von Kristallen zu begünstigen. Nicht zufällig können nanoskopische Kohlenstoffformen wie Carbo-Nanotubes nur mittels nanoskopischer metallischer Katalysatorteilchen dargestellt werden.

Für die Untersuchungen wurde das Dreistoffsystem Y-Al-C gewählt, einerseits weil für die MAX-Phasen interessante physikalische Eigenschaften berichtet werden, andererseits weil in der klassischen Metall-Halbleiter-Chemie (Zintl-Phasen) bisher kaum über AlC- und SiC-Cluster berichtet wurde. Offenbar gibt es hier spezielle Phänomene der chemischen Bindung. Mit Y_3AlC (Gruppe a) [205] und YAl_3C_3 (Gruppe b)) [204, 221], sind bisher lediglich zwei kristalline Phasen in diesem System bekannt, die beide aufgrund ihres M/C-Verhältnisses als grenzwertig zwischen metallischen und ionischen Carbides verstanden werden können.

Lithium zeigt eine sehr hohe Löslichkeit für Kohlenstoff (Bildung Li_2C_2) und Yttrium (Abbildung 76) [222] sowie eine vollständige Mischbarkeit mit Aluminium oberhalb $690\text{ }^\circ\text{C}$ [223] und wurde bereits

zur Synthese von YbAl_3C_3 herangezogen [210]. Aufgrund seiner dem Lithium ähnlichen Eigenschaften (Schrägbeziehung), der hohen Löslichkeit für Yttrium und Bildung von MgY-Phasen wurde auch Magnesium als Flux ausgewählt [224].

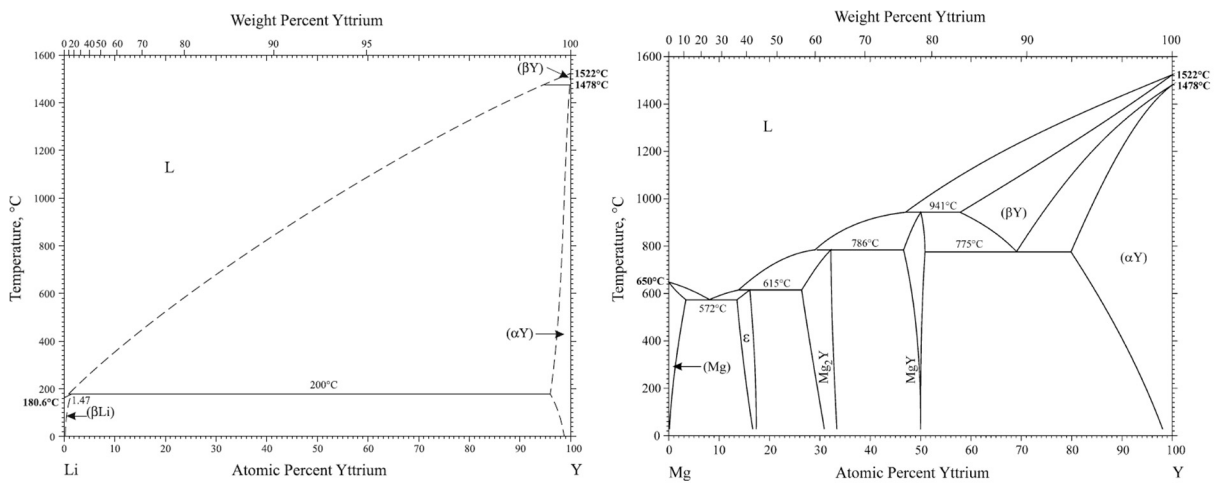


Abbildung 76 Phasendiagramme der binären Systeme Lithium-Yttrium (links) und Magnesium-Yttrium (rechts)
Die Phasendiagramme sind Auszüge aus [222, 224].

5.2 Experimentelles

Die Edukte der Carbid-synthesen finden sich in Tabelle 66. Die Vorbereitung der Edukte, Materialien und die Ausführung der Reaktionen ist soweit allgemein angewandt detailliert in den Kapiteln 7.1 und 7.2 beschrieben. Davon abweichende Vorgehensweisen und Bedingungen sind bei dem jeweiligen Carbid angegeben.

5.2.1 $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$

5.2.1.1 Synthese

$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ wurde auf zwei analogen Synthesewegen erhalten, welche sich in der Wahl des Fluxes (Lithium/Magnesium) unterscheiden.

Lithium-Flux (Experiment 1401100): 0.1608 g (0.0018 mol) Yttrium, 0.0475 g (0.0018 mol) Aluminiumscheiben (Durchmesser ≈ 2 mm) und 0.0660 g (0.0055 mol) Graphit werden nach Mischen mit einem Druck von 1 t zu einer Pille von 8 mm Durchmesser verpresst. Die Pille wurde in eine Niobampulle (10 mm AD, 0.5 mm WS, 50 mm L) gegeben und 0.2263 g (0.0326 mol) Lithium (undestillierte Granülen) von Hand eingepresst. Nach dem Schliessen der Ampulle und dem Einschweissen in eine Stahllampulle (18 mm AD, 0.5 mm WS, 60 mm L) wurde diese unter Ar-Atmosphäre bei 1250 °C während 168 h im Vertikalofen (siehe 7.2) erhitzt (Aufheizen mit zwei Haltestufen bei 500 bzw. 960 °C für jeweils 1 h, Aufheizrate = 250 °K/h, Abkühlung auf Raumtemperatur während ≈ 8 h).

Die Ampulle wurde anschliessend im Handschuhkasten geöffnet und in die Destillationseinrichtung gebracht (siehe 7.1). Lithium wurde bei 750 °C während 9 h im Hochvakuum ($p_0 = 5.3 \cdot 10^{-5}$, $p_E = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar) quantitativ aus der Ampulle entfernt, wobei ein schwarzes, stellenweise orange-rotes Produkt zurückblieb. Das Produkt ist mikrokristallin, es finden sich jedoch vereinzelt dünne, hexagonale Prismen von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$.

Magnesium-Flux (Experiment 1202071): 1.4968 g (0.0616 mol) destilliertes Magnesium wurde auf zwei etwa gleichgrosse Lagen verteilt in eine Niobampulle (10 mm AD, 0.5 mm WS, 60 mm L) eingepresst. Zwischen diese Lagen wurden 0.4530 g (0.0051 mol) Yttrium, 0.1375 g (0.0051 mol) Aluminiumstücke (mm-Massstab) und 0.0930 g (0.0077 mol) Graphit eingefüllt. Die Nb-Ampulle wurde verschlossen, in eine Stahlpulle (18 mm AD, 0.5 mm WS, 70 mm L) eingeschweisst und im Korundrohr unter Ar-Atmosphäre bei 1250 °C während 168 h (Aufheizrate = 250 °K/h, 1. Abkühlrate = 2 °K/h bis 600 °C, anschliessend Abkühlung während ≈ 6 h) im Kammerofen (siehe 7.2) erhitzt. Die Ampulle wurde im Handschuhkasten geöffnet und in die Destillationseinrichtung gebracht (siehe 7.1). Der Magnesiumflux wurde bei 625 °C während 48 h im Hochvakuum ($p_0 = 3.5 \cdot 10^{-4}$, $p_E = 2.8 \cdot 10^{-7}$ mbar) praktisch quantitativ aus dem Produkt entfernt. Zurück blieben dünne, hexagonale Prismen von $Y_2Al_2C_3$, stellenweise mit kleinen Mengen Metall versetzt.

Die Diffraktogramme der Produkte beider Synthesen sind in Abbildung 77 dargestellt. Die Phasen aus dem Lithium-Flux (Experiment 1401100) konnten nicht vollständig identifiziert werden, wobei YAl_2 und möglicherweise Lithium in dem Produktgemenge vorliegen.

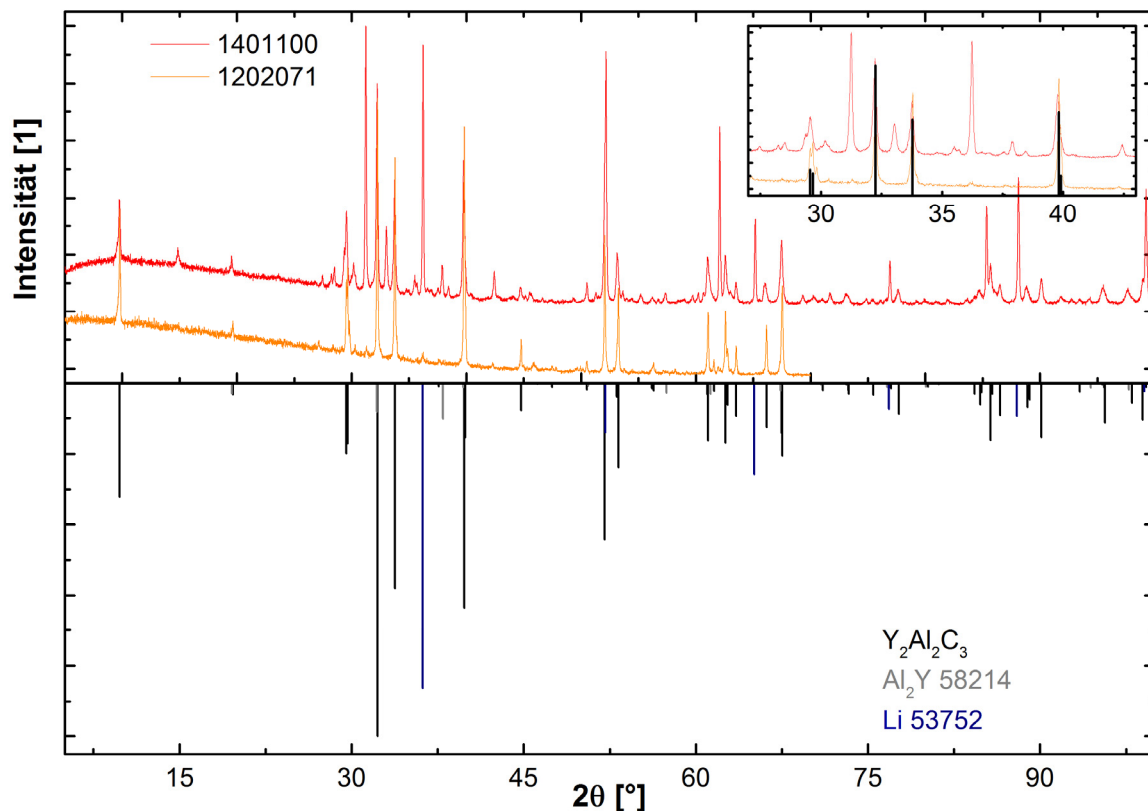


Abbildung 77 Diffraktogramme der Produkte aus dem Lithium- (Experiment 1401100) und Magnesium-Flux (Experiment 1202071)

Das Produkt des Magnesiumfluxes beinhaltet eine kleine Menge einer nicht identifizierten Phase.

Die mehrfache Wiederholung der Synthesen zeigte, dass sich $Y_2Al_2C_3$ bei der Vorlage der stöchiometrischen notwendigen Mengen nur aus Magnesium praktisch phasenrein erhalten lässt. Die Verwendung von Lithium führt nebst der Bildung von $Y_2Al_2C_3$ als eine der Hauptphasen zu weiteren, teilweise unbekannt Komponenten.

5.2.1.2 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von $Y_2Al_2C_3$ wurde an einem Einkristall von sechszähligen Habitus in Form eines dünnen Prismas, erhalten aus Magnesium-Flux, durchgeführt.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 41 – Tabelle 45.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Die Struktur wurde mittels ShelXS bestimmt und mit ShelXL verfeinert. Im Anschluss wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan) ausgeführt.

Tabelle 41 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ ¹⁾

Zusammensetzung	$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$
Molmasse [g/mol]	267.81
Kristallgrösse [mm]	0.04 x 0.04 x 0.02
Kristallform	dünnes, hexagonales Prisma
Farbe	schwarz metallisch
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 3.5106(2)
	c = 27.086(3), $\gamma = 120$
Zellvolumen [Å ³]	289.09(5)
Formeleinheiten / Zelle	36
Raumgruppe	<i>R-3m</i> (Nr. 166)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	4.615
μ [mm ⁻¹]	30.191
Datensammlung	Xcalibur, Sapphire 3 CCD Detektor
Monochromator, Wellenlänge	Graphit, $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	20
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	16.0839
Detektorabstand [mm]	44.9798
Thetabereich	$4.515^\circ < \theta < 32.499^\circ$
<i>hkl</i> -Bereich	$-5 \leq h \leq 5; -5 \leq k \leq 5; -39 \leq l \leq 39$
Anz. Gemessener Reflexe	2194
Anz. Unabhängiger Reflexe	170 [$R_{\text{int}} = 0.0964, R_{\text{sigma}} = 0.0429$]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	164
Strukturbestimmung	Y aus direkten Methoden, Al und C aus Differenzfourieranalyse
Verfeinerung	ShelXL (2013), kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	SADABS (multi-scan)
Anz. Parameter	13
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	1.07/-1.44
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	$R_1 = 0.0300, wR_2 = 0.0588$
R-Werte für sämtliche Reflexe	$R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0597$
GOOF für sämtliche Reflexe	1.178

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben

Tabelle 42 Atomkoordinaten, Wyckofflage und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ (Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	Wyckofflage	x	y	z	U_{eq}
Y	6c	0	0	0.38442(2)	0.0053(3)
Al	6c	0	0	0.13551(8)	0.0059(4)
C1	3b	0	0	0.2152(3)	0.0072(14)
C2	6c	0	0	0	0.0048(17)

¹⁾ Die Besetzung aller Atomlagen ist 1

Tabelle 43 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ (Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{23}kb^*c^*)]$)

Atom ¹⁾	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}
Y	0.0055(3)	0.0055(3)	0.0051(4)	0.00273(15)
Al	0.0068(6)	0.0068(6)	0.0040(10)	0.0034(3)
C1	0.007(2)	0.007(2)	0.007(3)	0.0037(11)
C2	0.004(3)	0.004(3)	0.007(4)	0.0018(13)

¹⁾ Die Werte von U^{13} und U^{23} sind sämtlich 0

Tabelle 44 Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ (Standardabweichungen)

Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Anzahl	Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Anzahl
Y1	C1	2.452(1)	3	C1	Y1	2.451(1)	6
	C2	2.729(4)	3	C2	Al1	2.078(2)	3
	Al1	3.063(3)	3			2.138(6)	1
	Y1	3.427(1)	3		Y1	2.729(4)	3
Al1	C2	2.078(2)	3		C2	3.300(7)	3
		2.138(6)	1				
	Al1	2.624(2)	3				
	Y1	3.063(2)	3				

Tabelle 45 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ (Standardabweichungen)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel [$^\circ$]
Y _i	C1	Y _{ii}	91.34(1)
		Y _{iii}	88.69(1)
C _i	Al	C _{ii}	115.07(1)
		C _{iii}	103.02(1)

$\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ kristallisiert in einer gemischten Steinsalz-Sesquioxid-Anordnung mit pseudo-schichtartigem Aufbau (Abbildung 78), welcher aus alternierenden Lagen der binären Carbide von Yttrium und

Aluminium aufgebaut ist. Der pseudoschichtartige Aufbau ist auch bei anderen ternären Aluminiumcarbiden (mit M = Sc, Y, Ti-Gruppe, Th und U) [209, 211, 218, 221, 225] sowie den als MAX-Phasen bekannten Verbindungen vorhanden [216, 226].

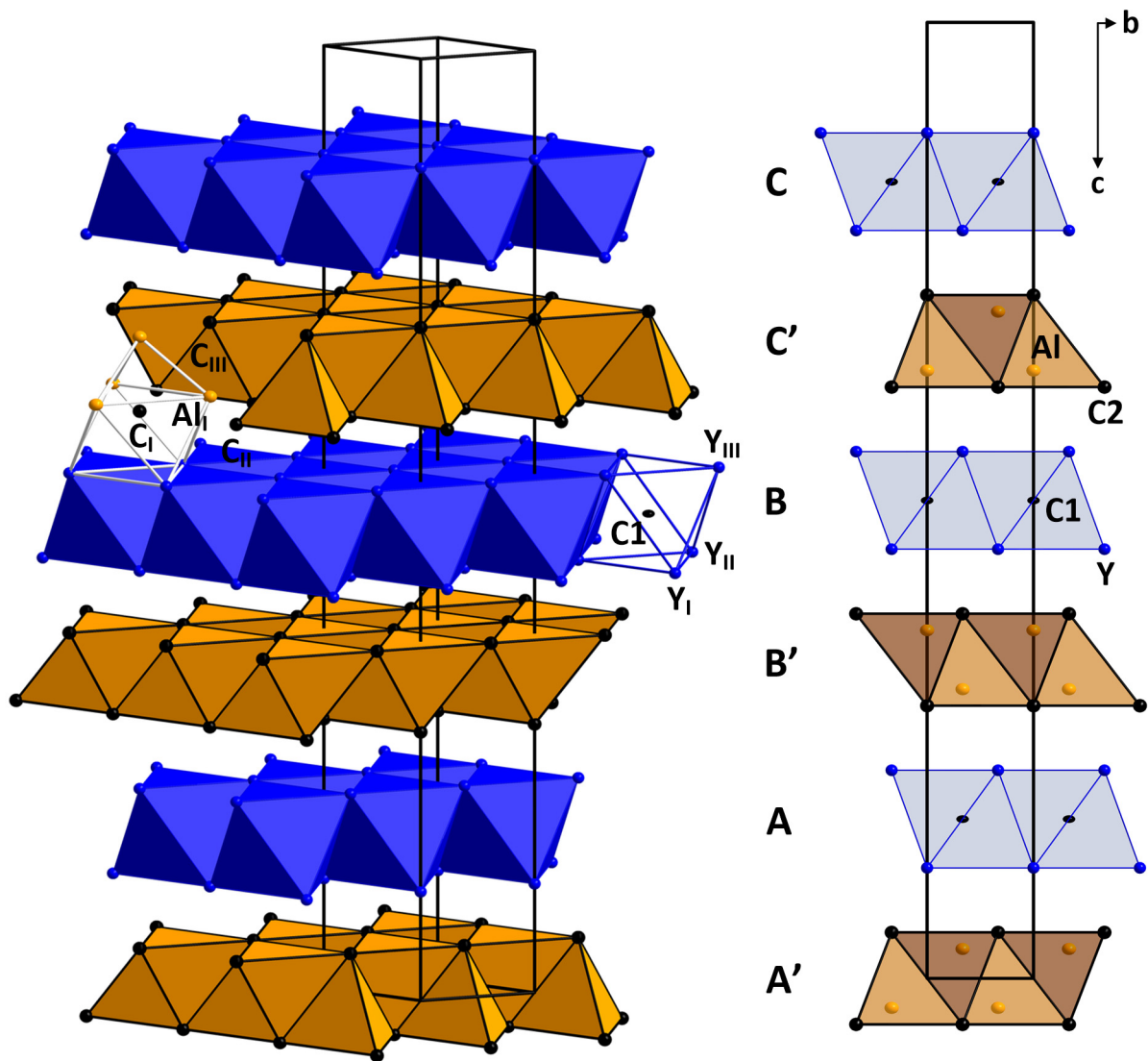


Abbildung 78 Strukturdarstellung von $Y_2Al_2C_3$

Perspektivische [110]-Ansicht (links) und [100]-Parallelprojektion (rechts). Die einzelnen Schichten sind als Polyedernetzwerke dargestellt, deren Abfolge in der Elementarzelle ist mit A, B, C bzw. A', B', C' angegeben.

$Y_2Al_2C_3$ ist durch alternierende $[Y_6C]$ -Schichten aus kantenverknüpften Y_6C -Oktaedern mit Sesquioxidartigen $[AlC]$ -Doppelschicht entlang $[001]$ realisiert. Die Zwischenschicht-Bereiche sind durch nicht-zentrierte

Die C1-Position in den Y_6C -Oktaedern besitzt die Symmetrie $-3m$ als Folge des abgeplatteten Y-Oktaeders. Die Distanz zwischen C1 und den umgebenden Yttriumpositionen beträgt $2.452(1) \text{ \AA}$, die Abplattung führt zu unterschiedlichen Winkeln innerhalb des Oktaeders (Tabelle 45). Die gefundenen Werte sind vergleichbar mit den oktaedrischen Umgebungen von Kohlenstoff in Y_2C [227]. Yttrium wird über jeweils drei C1 sowie drei C2 oktaedrisch koordiniert.

Die AlC_4 -Tetraeder sind innerhalb der [AlC]-Schicht alternierend in der Ausrichtung entlang der c-Achse. Die Tetraeder weisen eine Verzerrung ebenfalls in c-Richtung auf, jedoch sind sie im Gegensatz zu den Y_2C -Oktaedern gestreckt. Die Symmetrie der Al-Position erfährt dadurch eine Reduktion zu $3m$ und es resultieren zwei unterschiedliche Al-C-Abstände mit 2.078(2) bzw. 2.138(6) Å. Für das C2-Atom am Schichtübergang folgt daraus eine 7-fache Koordination mit drei Y- und vier Al-Positionen als direkte Nachbarn, wobei die vier Al-Atome den Kohlenstoff regenschirmartig überkappen. Dies ist ungewöhnlich aber bekannt (siehe 5.2.1.3). Die im Vergleich mit Al_4C_3 höheren Bindungsabstände [228] sind in Übereinstimmung mit der höheren Koordination.

5.2.1.3 Theoretische Untersuchungen

$Y_2Al_2C_3$ dürfte unter der Annahme, dass sich die schichtartigen Aluminiumcarbide hauptsächlich in der Stapelfolge und Anzahl der Polyeder innerhalb einer Schicht voneinander unterscheiden, der strukturell einfachste Vertreter der ternären pseudoschichtartigen Aluminiumcarbide mit ausschliesslich AlC_4 -Tetraedern sein. Eine Vereinfachung der Stapelfolge (Verkürzung der c-Achse, daraus zwingend Flächenverknüpfung der Polyeder zwischen den Schichten) müsste mit einem alternativen Energiegewinn innerhalb der Schichten kompensiert werden. Dies dürfte vermutlich nur über eine Erhöhung der Anzahl der Polyeder innerhalb einer Schicht zu realisieren sein. Eine Reduktion der Anzahl der Polyeder innerhalb der Schicht ist nur bei den [AlC]-Schichten denkbar, wobei ein zumindest teilweiser Übergang von Kanten- zu Eckenverknüpfung bei gleichzeitigem Erhalt der Anzahl an Kohlenstoffatomen erfolgt. Die höhere negative Ladung müssten dann durch andere Atome mit höherer Ladung als Yttrium kompensiert werden.

$Y_2Al_2C_3$ lässt sich nach Zintl-Klemm als Methanid $(Y^{3+})_2(Al^{3+})_2[C^{4-}]_3$ formulieren ebenso wie YAl_3C_3 [204, 221] durch FUKUDA und HISAMURA. Dies entspricht der Bandstruktur (Abbildung 81) hinsichtlich dem Auftreten einer Bandlücke unterhalb derer die $3 \cdot 1$ (2s) und $3 \cdot 3$ (2p) Bänder von C1 (FE = 1) und C2 (FE = 2) sämtliche besetzten Bänder stellen.

Mit dieser rein ionischen Formulierung trägt man jedoch nicht den unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der beiden C-Positionen Rechnung, insbesondere da die tetraedrische Koordination der Al-Position (Abbildung 79) deutlich kovalentere Bindungsanteile zu dem umgebenden Kohlenstoff aufweisen sollte als die oktaedrische Umgebung des Yttriums. Der Vergleich der Abstände zwischen Yttrium und den beiden C-Positionen (Tabelle 44) zeigt, dass die Al-C2-Wechselwirkung diejenige von Y-C2 schwächt.

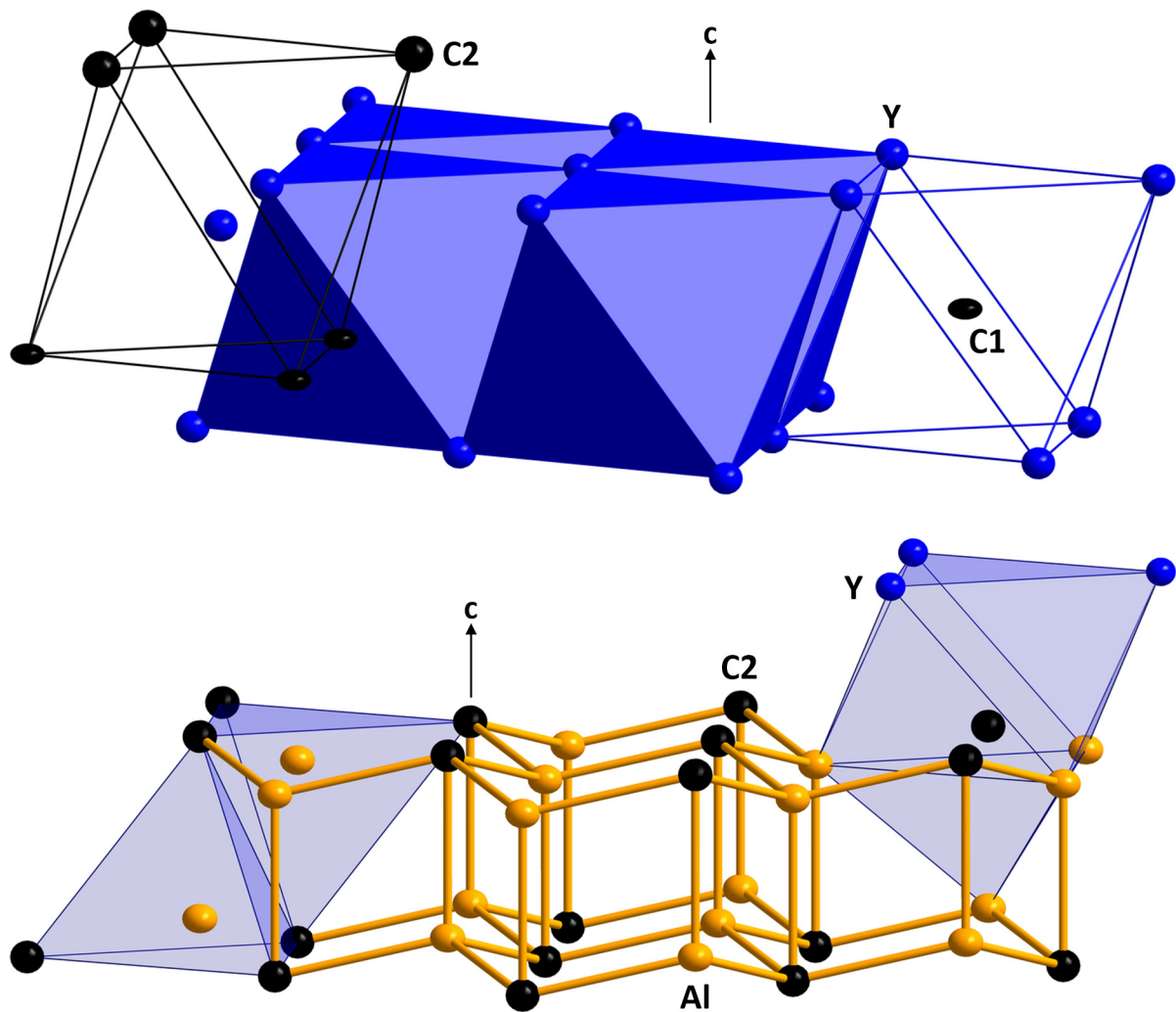


Abbildung 79 Koordinationsumgebungen von $Y_2Al_2C_3$

$[Y_2C]$ -Oktaederschicht (oben) und der $[AlC]$ -Tetraederschicht (unten) mit ausgewiesener c-Achse.

Die 7-fache Koordination der C2-Atome ist eine Folge der unterschiedlichen chemischen Bindungen, welche das Kohlenstoffatom eingeht und kann als Grenzsituation zwischen einerseits ionischer Bindung zu den Yttriumatomen und andererseits polar-kovalent Bindung zu den Aluminiumatomen beschrieben werden.

Eine alternative Ansicht auf die $[AlC]$ -Schicht unter Annahme einer (stark) polar-kovalenten Bindung zwischen Aluminium- und Kohlenstoffatomen zeigt den Aufbau einer Doppelschicht, deren einzelne Schichten aus gewellten Sesselringen bestehen (Abbildung 79) mit einem Abstand von $2.138(6)$ Å entsprechend der langen Al-C1-Bindung. Solche Strukturelemente sind bekannt von den Sesquioxiden der Seltenerdmetalloxide M_2O_3 und bei $CaAl_2Si_2$, welches eine zu der $[AlC]$ -Schicht in $Y_2Al_2C_3$ isostrukturelle $[AlSi]$ -Schicht beinhaltet.

Eine Beschreibung dieser Phase nach Zintl-Klemm erlaubt unter Annahme von Ca^{2+} als Kation nebst den zum Methanid ($[C^4-]$) in $Y_2Al_2C_3$ analogen $[Si^4-]$ eine zusätzliche Formulierung als $(Ca^{2+})[Al_2Si_2]^{2-}$ mit über dem Sesselnetzwerk verteilter Ladung. Eine Aufteilung der Ladung aufgrund der vermeintlichen Vierbindigkeit des Siliciums gemäss $[Al_2Si_2^0]^{2-}$ würde zu einem negativ geladenen Aluminium führen, was aufgrund der höheren Elektronegativität des Siliciums ausgeschlossen werden kann. Die Fragestellung nach der Aufteilung bzw. dem Bindungstypus ist demgemäss vollständig analog zu der Situation in $Y_2Al_2C_3$ und wurde bei $CaAl_2Si_2$ durch detaillierte

quantenmechanische Analyse geklärt [229-231]. Die tatsächliche Bindungssituation liegt zwischen den als Grenzfällen aufzufassenden Formulierungen nach Zintl-Klemm.

In CaAl_2Si_2 finden sich drei Ca-Kationen, entsprechend drei Y-Kationen in $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$, welche ein auf die Mitte des Ca-Kationen Dreiecks gerichtetes, freies Elektronenpaar am Silicium (C2) koordinieren. Die Quantifizierung der chemischen Bindung in CaAl_2Si_2 ist in Tabelle 46 und Tabelle 47 wiedergegeben. Die Bestimmung der Wirkungsbereiche wurde mit Bader-Teilungen ermittelt [232, 233], wobei jeder Wirkungsbereich die Eigenschaft eines Attraktors beinhaltet. Die Integration der Elektronendichte über den Raum des zugehörigen Wirkungsbereiches ergibt die effektive Anzahl an Elektronen die dem Attraktor zugeordnet werden.

Die Bestimmung der effektiven Ladung des Atoms zeigt bei CaAl_2Si_2 , dass ausschliesslich Silicium als Anion vorliegt und Aluminium eine höhere absolute positive Ladung als Calcium aufweist.

Tabelle 46 Klassifikation der atomaren Wirkungsbereiche in CaAl_2Si_2 ¹⁾

Wirkungsbereich	n ²⁾	V ³⁾	V _{Elem} ⁴⁾	N _{Val} ³⁾	q ⁵⁾
Ca Atom	1	15.11	43.63	0.77	1.23
Al Atom	2	10.56	16.59	1.46	1.54
Si Atom	2	34.87	20.00	6.18	-2.18
Σ ⁶⁾		106.0 (105.5)		16.1 (16.0)	

¹⁾ Die Tabelle ist Auszug aus [231] ²⁾ Häufigkeit des Wirkungsbereiches ³⁾ Volumen des Häufigkeitsbereiches (Å^3), N_{Val} die zugeordnete Valenzelektronenzahl ⁴⁾ Atomvolumen (Å^3) aus Elementstruktur ⁵⁾ Nettoladung des Atoms ⁶⁾ Vergleich der Summen des Wirkungsbereichsvolumens und Elektronenzahl mit dem Volumen und der Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle (in Klammern)

Die Betrachtung der ELF-Wirkungsbereiche und der Anzahl der sie besetzenden Elektronen zeigt um die Al-Position eine sp^3 -artige Bindungssituation zwischen Aluminium und Silicium, die aufgrund der deutlich semipolaren Natur der Bindung unterpopulierte ELF-Attraktoren aufweist. Insgesamt kann man diesen vier Attraktoren ziemlich genau sechs Elektronen zuordnen.

Die Betrachtung des durch die drei Ca-Kationen stabilisierten Bereiches am Siliciumatom zeigt, dass dieser Attraktor praktisch komplett durch zwei Elektronen besetzt ist, aufgrund dessen von einem freien Elektronenpaar gesprochen werden kann. Der Attraktor liegt nicht auf einer direkten Achse zwischen der Si- und der Ca-Position (Abbildung 80) entsprechend einem nichtbindenden Elektronenpaar (n-Attraktor) und es liegt auch weiter kein Attraktor auf der direkten Achse vor. Der Rumpfwirkungsbereich des Calciums entspricht dabei praktisch dem ELF-Wirkungsbereich (typisches Kation) und die Situation zwischen Silicium und Calcium wird daher als ionische Bindung interpretiert.

Der energetische Wechsel bzw. die Koexistenz von bindenden und nichtbindenden Zuständen sind typisch für Zintlphasen und auch mehrfach in intermetallischen Phasen beschrieben worden.

Tabelle 47 Klassifikation der elektronischen Wirkungsbereiche in CaAl_2Si_2 ¹⁾

Wirkungsbereich	n ²⁾	ELF _{Max} ³⁾	V ⁴⁾	N _{Val} ⁴⁾	N _{Val} /V ⁵⁾
Si freies E-Paar	2	0.858	13.88	1.96	0.14
Al-Si (248.9 pm)	6	0.911	9.03	1.67	0.19
Al-Si (257.2 pm)	2	0.842	4.92	1.00	0.20
Ca Rumpf	1		9.12		
Al Rumpf	2		1.55		
Si Rumpf	2		0.91		
Σ ⁶⁾			105.8 (105.5)	15.9 (16.0)	

¹⁾ Die Tabelle ist Auszug aus [231] ²⁾ Häufigkeit des Wirkungsbereiches ³⁾ Maximalwert der ELF im Wirkungsbereich ⁴⁾ Volumen des Wirkungsbereiches (\AA^3), N_{Val} die zugeordnete Valenzelektronenzahl ⁵⁾ Mittlere Elektronendichte im Wirkungsbereich ($\text{e}/\text{\AA}^3$) ⁶⁾ Vergleich der Summen des Wirkungsbereichsvolumens und Elektronenzahl mit dem Volumen und der Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle (in Klammern)



Abbildung 80 Elektronendichte- und ELF-Darstellungen des Al_2Si_2 -Viererrings von CaAl_2Si_2

Die Elektronendichte ρ (links, Einheit = $0.1 \text{ e}/\text{bohr}^3$, Konturlinienbereich = $0 - 0.055 \text{ e}/\text{bohr}^3$, Abstufung Konturlinien = $0.0055 \text{ e}/\text{bohr}^3$) und ELF (Mitte, Abstufung Niveaulinie = 0.1) mit Angabe der Wirkungsbereich-definierenden Trajektorien (Pfeil zeigt die Achse zwischen der Si-Position und dem Attraktor des freien Elektronenpaares). ELF in Farbcodierung kombiniert mit Elektronendichte (rechts, Farbskalawertebereich = $0 - 1$, zunehmende Anzahl schwarze Pixel/Flächeneinheit \sim abnehmende Elektronendichte). Die Schnitte verlaufen parallel zur (120)-Ebene durch den Al_2Si_2 -Viererring. Die Abbildungen sind ein Auszug aus [231].

Aufgrund des Erscheinungsbildes von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ liegt die Vermutung nahe, dass die Verbindung entweder metallische Eigenschaften aufweist oder ein Halbleiter mit einer Bandlücke $< 1 \text{ eV}$ ist. Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse wurden daher Untersuchungen der theoretischen Bandstruktur herangezogen (siehe 7.14).

Die Berechnung der Bandstruktur von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ ergibt einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke von 0.615 eV (Abbildung 81). Die partiellen Zustandsdichten zeigen die grossen Anteile der C-Atome an den zwölf Bänder unterhalb des E_F , entsprechend der $3 \cdot 1$ (2s) und $3 \cdot 3$ (2p) Orbitale der C-Atome. Die Anteile der Orbitale des C1-Atoms finden sich im Vergleich zu denjenigen des C2-Atoms bei höheren Energien; erwartungsgemäss mit dem höheren ionischen Bindungsanteil von C1.

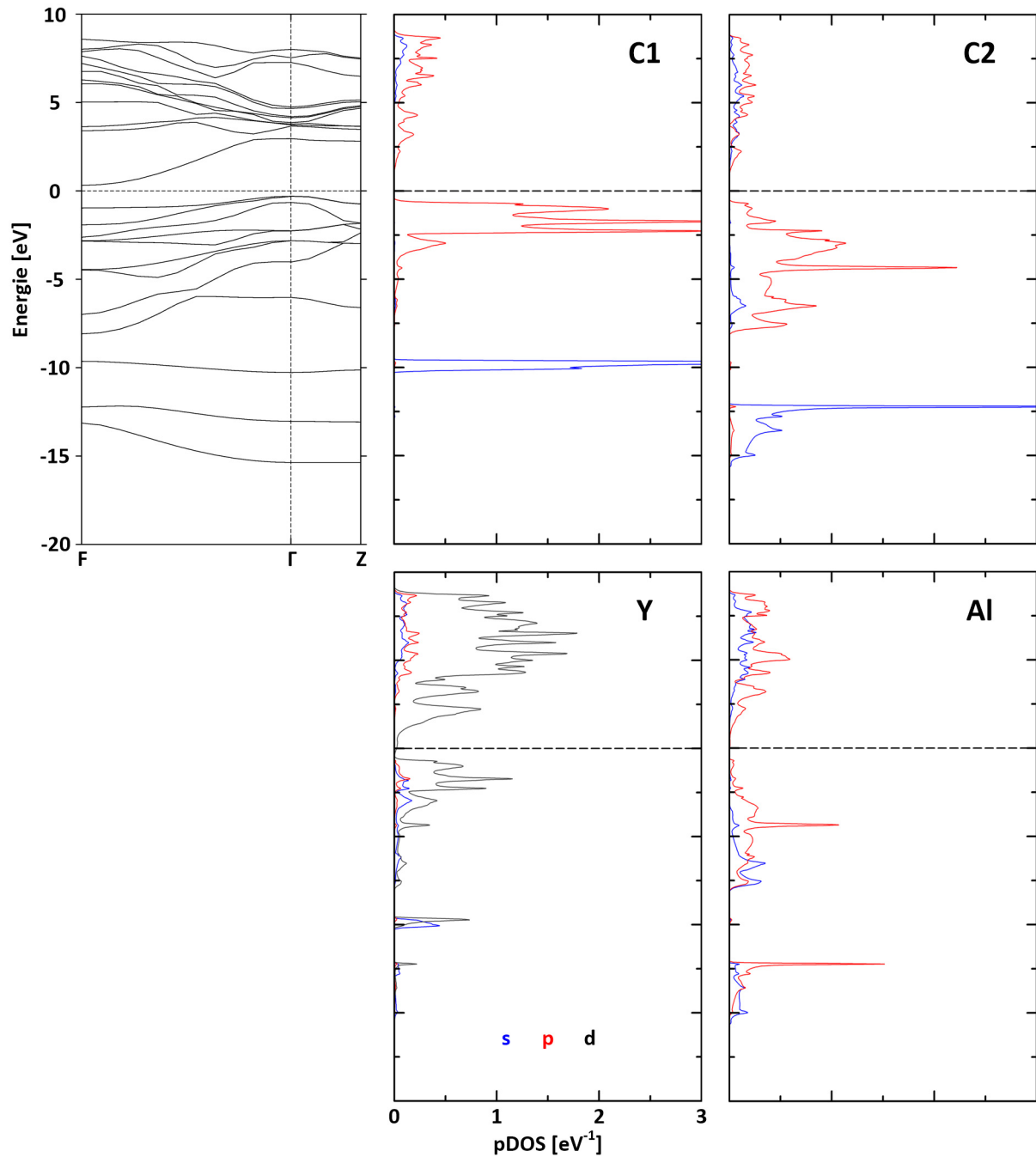


Abbildung 81 Bandstruktur (oben, links) und partielle DOS von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$

Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der primitiven Einheitszelle, entsprechend sind die Anzahl der Bänder und die Zustandsdichten pro Formeleinheit. Die Energieskalen der Bänder (Ordinate) und der partiellen DOS (Abszisse) sind jeweils gleich gewählt.

Die Berechnung der ELF bestätigt die Annahme unterschiedlicher kovalenter und ionischer Bindungsanteile. Die Schnitte durch die Y_2C -Oktaeder parallel zur (110)-Ebene (Abbildung 82) durch die C1-Position als auch die Y-Position zeigen praktisch unpolarisierte Atomrümpfe, bei denen der einzelne ELF-Attraktor auf dem Atomzentrum zu liegen kommt. Im Vergleich mit vielen anderen ELF-Analysen liegt hier eine deutlich ionische Bindungssituation vor [234, 235].

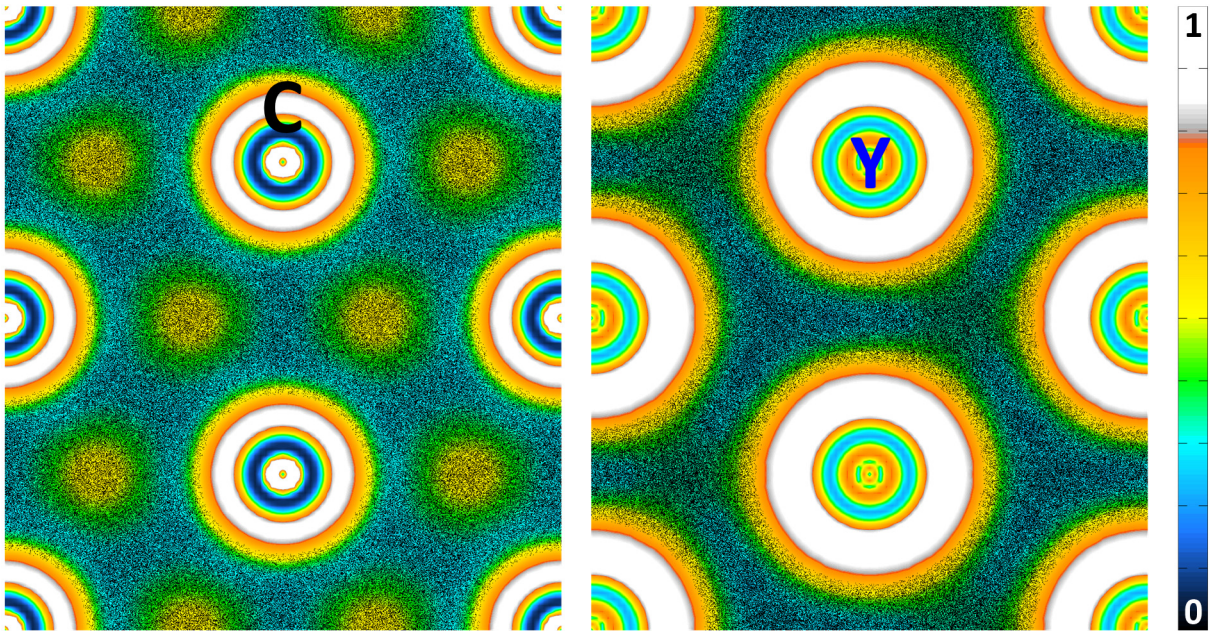


Abbildung 82 ELF-ED-Schnitt parallel zur (110)-Ebene durch die C1-Position (links) und durch die Y-Position (rechts)
 Der Schnitt durch die C1-Lage zeigt die sechs leicht angeschnittenen Y-Rümpfe, welche sich alternierend oberhalb und unterhalb der Abbildungseben befinden. Die Lokalisierungsskala ist aussen rechts wiedergegeben.

Die ELF-ED-Darstellungen der [AlC]-Schicht zeigen eine davon gänzlich abweichende Situation (Abbildung 83). Die Valenzschale des Kohlenstoffatoms zeigt eine sehr starke Polarisation hin zu den Al- und in gewissem Umfang zu den Y-Positionen. Damit lässt sich die Al-C-Bindung entsprechend der ΔEN zwischen Aluminium und Kohlenstoff als polar-kovalente Bindung beschreiben. Die Polarisation in Richtung der Y-Positionen ergibt einen Sattelpunkt (kein eigener Attraktor) zwischen den Al-C-Bindungen und stellt somit eine rein elektrostatische Wechselwirkung dar.

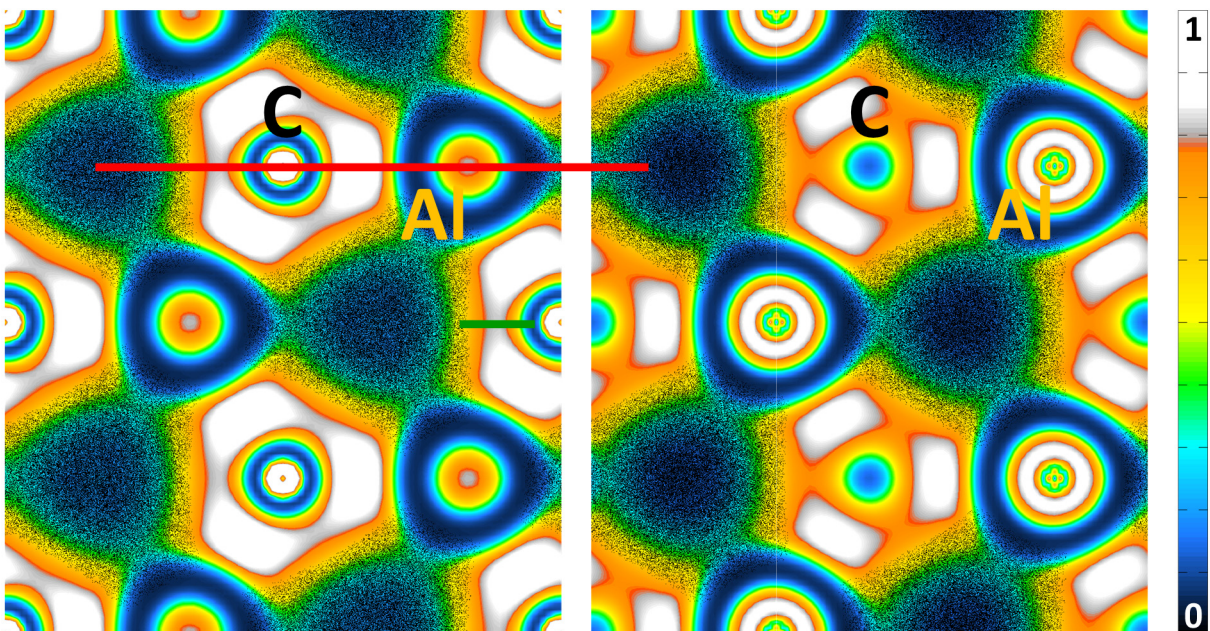


Abbildung 83 ELF-ED-Schnitt parallel zur (110)-Ebene durch die C2-Position (links) und die Al-Position (rechts)
 Gut erkennbar ist die starke Polarisation der C-Valenzschale in Richtung der Al-Positionen. Die grüne Linie gibt die Lage

des auf die Y-Position gerichteten Sattelpunktes wieder. Die rote Gerade zeigt die Lage des ELF-ED-Schnittes in **Abbildung 84**. Die Lokalisierungsskala ist aussen rechts wiedergegeben.

Aufgrund dessen kann die formale Ladungsverteilung nach dem Zintl-Klemm-Konzept für die beschriebenen Baueinheiten als $(Y^{3+})_2[C^4][Al_2C_2]^{2-}$ formuliert werden, wobei die Y_2C -Schicht einer kationischen Teilstruktur vom CdI_2 -Typ entspricht. Die [AlC]-Schicht kann in Form der kompletten Einheit als polymeres Zintl-anion verstanden werden.

Bemerkenswert ist das Fehlen einer polar-kovalenten Bindung zwischen den benachbarten Al- und C2-Atomen der beiden Sesselebenen (**Abbildung 84**) sowie dem Attraktor des nichtbindenden Elektronenpaares im Vergleich mit $CaAl_2Si_2$ (**Abbildung 80**). Das zu C2 in $Y_2Al_2C_3$ strukturchemisch ähnliche C1-Atom der [AlC]-Schicht von 133 () zeigt im Vergleich den Attraktor des freien Elektronenpaares am C1-Atom. Aufschluss über die Bindungssituation geben hier die dem C1-Atom benachbarten Y-Atome. Die ELF der Y-Atome in 133 (**Abbildung 88**) zeigt, nebst einem deutlich kleineren Bereich hoher ELF-Werte der Valenzschale, eine schwache Polarisierung dieser von der C1-Lage weg in den interatomaren Raum an. Dies ist das Resultat eines wesentlich grösseren, auf die C1-Position gerichteten Y-d-Orbitalanteils als bei $Y_2Al_2C_3$. Der Vergleich der partiellen Zustandsdichten der Y-Atome und C-Atome bei $Y_2Al_2C_3$ und 133 zeigt in der Tat, dass bei $Y_2Al_2C_3$ praktisch kaum Y-d-Anteile unterhalb des E_F mit den C2-Orbitalen mischen, während bei 133 deutliche Anteile vorhanden sind (). Dies stützt die Formulierung der [AlC]-Schicht als polymeres Zintl-anion $[Al_2C_2]^{2-}$. Die Bindung zwischen den Sesselebenen scheint aufgrund des fehlenden Attraktors zwischen C2 und Al hauptsächlich ionischer Natur zu sein, bedarf jedoch noch weiterer Klärung der Situation.

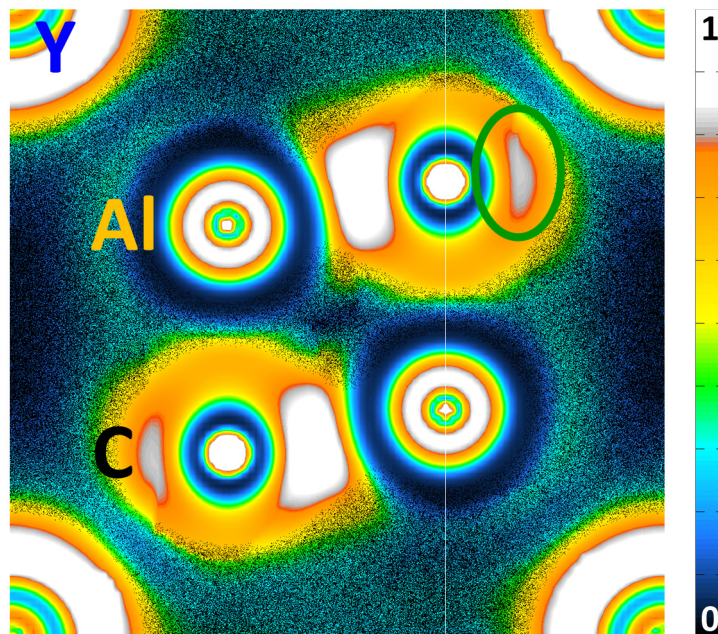


Abbildung 84 ELF-ED-Schnitt parallel zur (110)-Ebene durch ein Al_2C_2 -Parallelogramm

Deutlich erkennbar ist die Polarisierung der Bindung zur Al-Position. Im Vergleich mit dem Al_2Si_2 -Viererring (siehe **Abbildung 80**) finden sich keine Attraktoren hoher Lokalisation entlang der Al-C-Achse. Die Lage des Schnittes in Aufsicht ist in **Abbildung 83** wiedergegeben. Der auf die Y-Positionen gerichtete Sattelpunkt ist im grünen Oval ersichtlich. Die Lokalisierungsskala ist aussen rechts wiedergegeben.

Unabhängig der effektiven Bindungssituation zwischen den Schichten liegt mit der vorgefundenen Situation von polar-kovalenten Al-C-Bindungen ein Widerspruch zu der Interpretation der

Bindungssituation von YAl_3C_3 durch FUKUDA und HISAMURA vor. Aufgrund der bemerkenswerten Verwandtschaft der beiden Kristallstrukturen $Y_2Al_2C_3$ und 133 wurde eine erneute Bandstrukturanalyse von 133 auf B3LYP-Niveau (siehe 7.14) durchgeführt.

5.2.1.4 YAl_3C_3

Die Bestimmung der Strukturen des Strukturtypes $ScAl_3C_3$ ($P63/mmc$ (Nr. 194)) und dem isotypen 133 wurde durch TSOKOL et al. [209] an Einkristallen ausgeführt (Abbildung 85, oben). Die Struktur besitzt im Vergleich mit $Y_2Al_2C_3$ eine zusätzliche [AlC]-Heterographenschicht zwischen den [AlC]-Sesselebenen. Es handelt sich daher nicht um einen einfachen Austausch der dreiwertigen Y- durch Al-Kationen, sondern einer Erweiterung der charakteristischen [AlC]-Teilstruktur durch das zusätzliche Aluminium auf Kosten des oktaedrischen Methanid-Blocks $[Y_2C]^{2+}$. Die Doppelschicht $[Al_2C_2]^{2-}$ in $Y_2Al_2C_3$ wird auf eine Dreifachschicht $[Al_3C_3]^{3-}$ in 133 erweitert.

Die Al-C-Heterographenanordnung weist, anders als bei allen bisher bekannten Heterographenschichten keine π -Bindungen mehr auf, sondern bevorzugt stattdessen symmetrische, σ -artige Al-C-Kontakte senkrecht zur Hetero-Sechsring-Ebene. Die Abstände zwischen den Sesselebenen und der Heterographenschicht sind symmetriebedingt identisch, wobei die kürzeren Al-C-Abstände vergleichbar mit denjenigen in $Y_2Al_2C_3$ sind.

Die Struktur von 133 wurde von FUKUDA und HISAMURA mittels Rietveld-Methode in der tieferen, azentrischen Raumgruppe $P63mc$ (Nr. 186) bestimmt [204]. Auch hier liegt eine Al-C-Heterographenschicht vor, welche jedoch zu den benachbarten [AlC]-Sesselebenen unterschiedliche Abstände aufweist. Eine strukturchemische Erklärung hierfür steht aus.

Die Bestimmung des $ScAl_3C_3$ -Strukturtypes durch GESING und JEITSCHKO [211] an Einkristallen wurde ebenfalls in der Raumgruppe $P63mc$ (Nr. 186) durchgeführt. Als Grund nennen die Autoren das Auftreten von Inversionszwillingen bedingt durch die hohe Ähnlichkeit der beiden Raumgruppen, welche die höhere Symmetrie in ihrer Überlagerung vortäuschen. Die gefundene [AlC]-Unterstruktur weist keine Al-C-Heterographenschicht mehr auf, sondern es liegen drei [AlC]-Sesselebenen vor, da die entsprechende mittlere Al3-Lage zu einer Sesselebene hin ausgelenkt ist. Die zwischen den Sesselebenen auftretenden, kurzen Al-C-Kontakte sind vergleichbar mit denjenigen von BODAK et al. oder $Y_2Al_2C_3$. Auch hier finden sich jedoch auffallende Schwankungen der Bindungsabstände der ausgelenkten Al3-Lage.

Offensichtlich ist eine weitere Klärung der tatsächlich vorliegenden Struktur notwendig, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit zu weit führen würde. Grundsätzlich wird jedoch den Strukturbestimmungen am Einkristall, aufgrund wesentlich geringerer experimenteller Schwierigkeiten gegenüber der Bestimmung durch die Rietveld-Methode, der Vorzug gegeben. Da eine Begründung der Bindungssituation bei der tieferen Symmetrie bisher aussteht, wurde die Berechnung der Bandstruktur und der ELF ausgehend von der von BODAK et al. bestimmten Struktur durchgeführt.

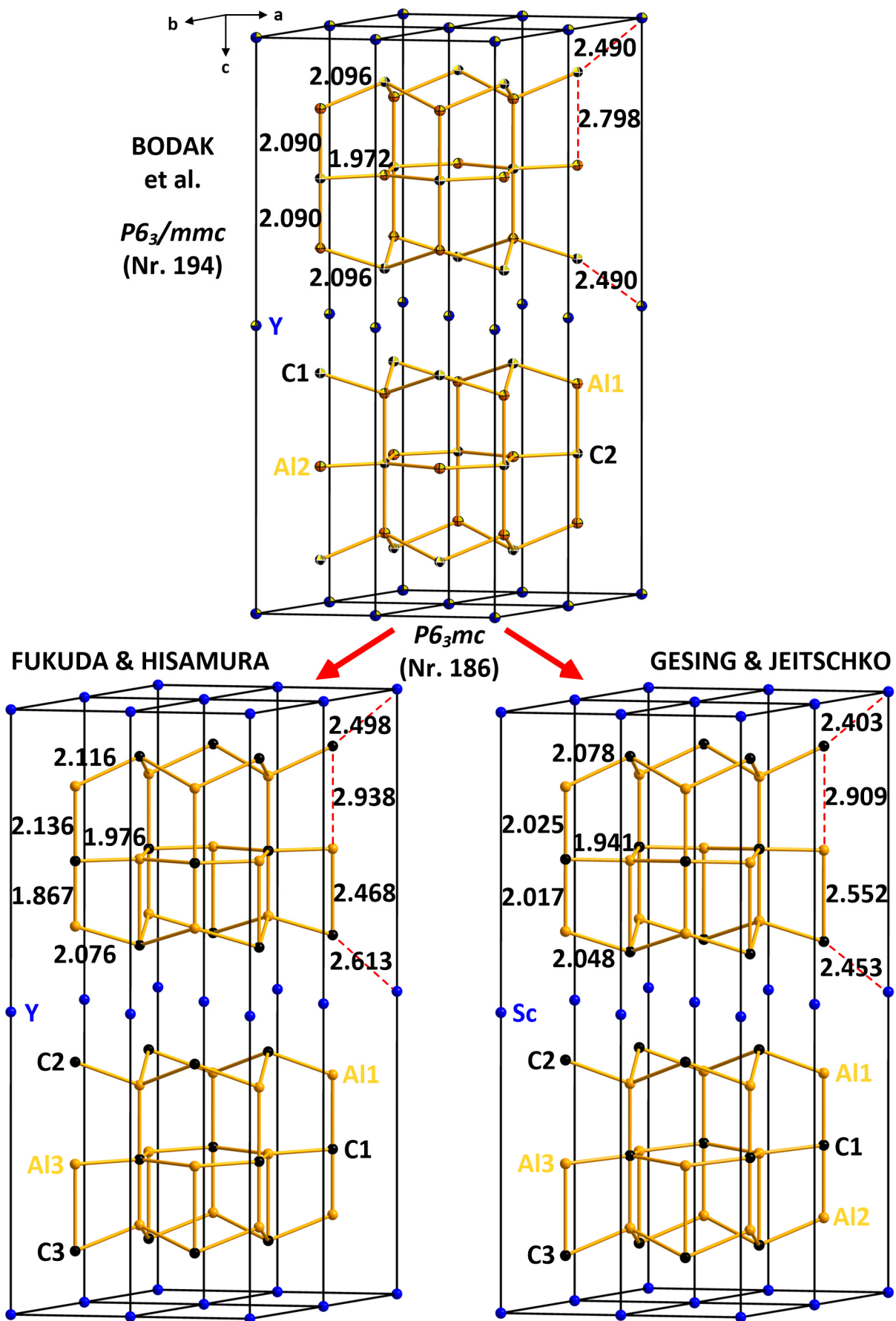


Abbildung 85 Vergleich der geometrischen Strukturen von YAl_3C_3 (oben; unten, links) und $ScAl_3C_3$ (unten, rechts)

Die berechnete Bandlücke (Abbildung 86) ist mit 0.980 eV deutlich grösser als bei $Y_2Al_2C_3$. Unterhalb von E_f finden sich 24 Bänder, aufgeteilt auf zwei Energiebereiche zu 6+18 Bändern entsprechend 6·1 (2s) und 6·3 (2p) Orbitale der Kohlenstoffatome.

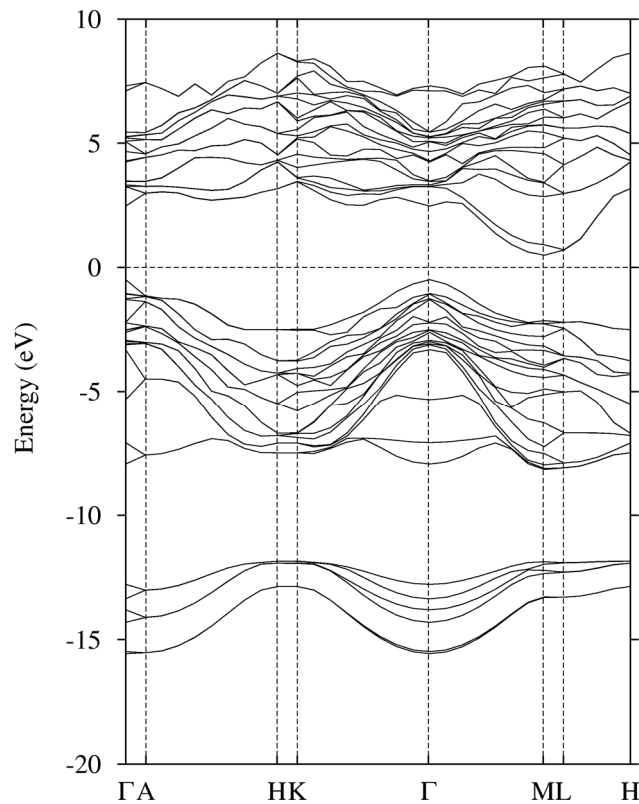


Abbildung 86 Bandstruktur von YAl_3C_3

Damit kann wie bei $Y_2Al_2C_3$ die Bindung im Rahmen der (8-n)-Regel wieder sowohl vollständig ionisch als $Y^{3+}(Al^{3+})_3[C^{4-}]_3$ oder semipolar als $Y^{3+}[Al_3C_3]^{3-}$ formuliert werden. Letztere ist auch hier die bessere, was sich nicht nur über die Abstandsverhältnisse sondern vor allem über die projizierten Zustandsdichten (Abbildung 87) und die berechneten Muster der ELF (Abbildung 88) zeigen lässt.

Die projizierten Zustandsdichten zeigen für die zwei Konstituenten der Graphen-analogen Schicht eine deutliche Korrespondenz. Die vorliegende Anordnung scheint das Stabilitätszentrum der Struktur zu sein und stellt deshalb die energetisch tiefstliegenden Zustände, wobei Aluminium wesentlich mit seinen s-Anteilen beiträgt. Auch das tetraedrisch koordinierte Al1-Atom der Sesselebene besitzt einen deutlichen Anteil an den C-zentrierten Zuständen beider C-Atome und hat damit eine bindungstechnische Mittlerfunktion inne. Die C-Atome zeigen dabei nur geringe p-Anteile an den Zuständen oberhalb E_f , während Al-p und die Y-s-, -p-, und -d-Zustände erwartungsgemäss den deutlich überwiegenden Anteil der nicht-besetzten Zustände und der Leitungsbänder oberhalb E_f stellen. Das ist im Einklang mit der Annahme von stark polaren Bindungen.

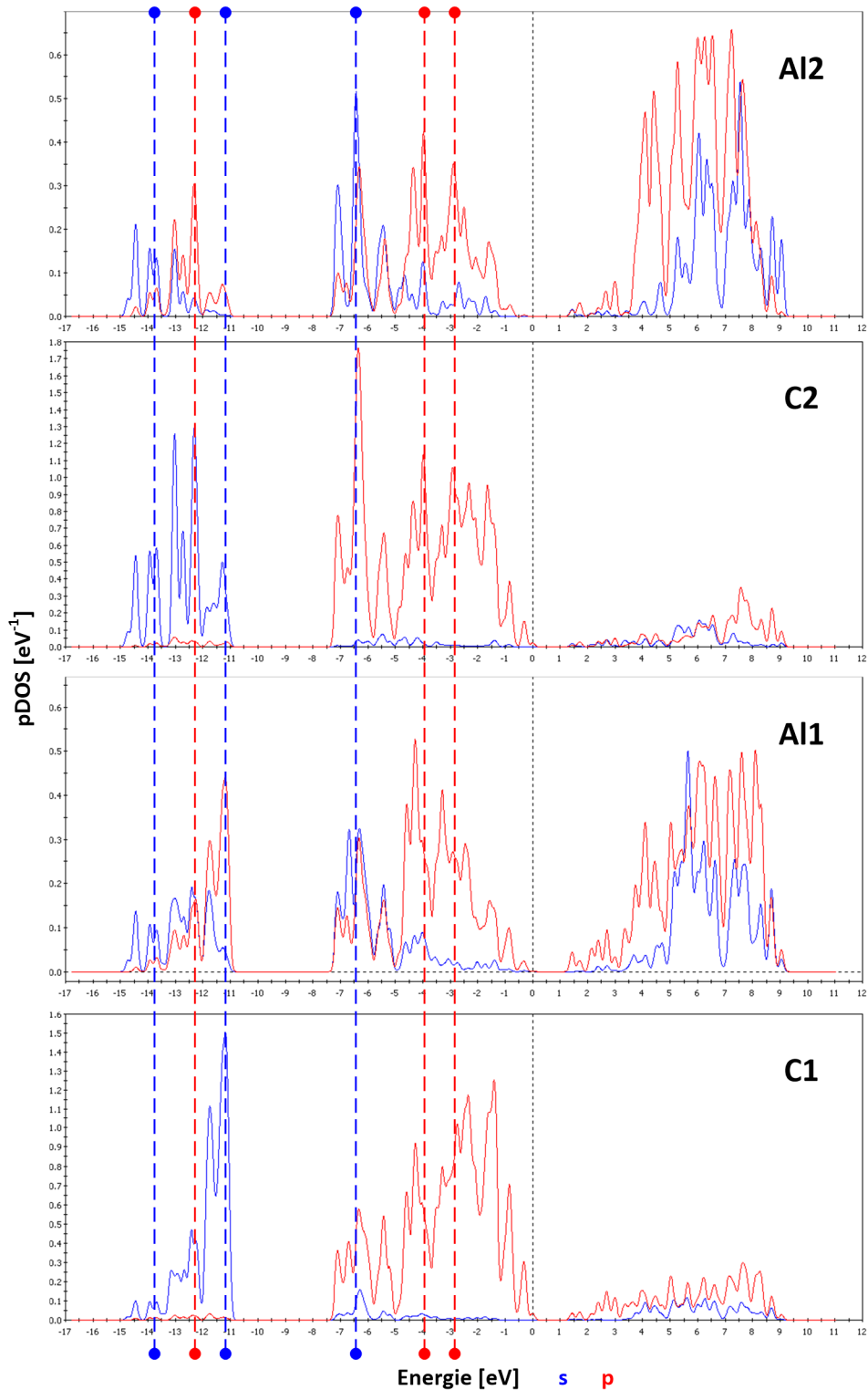


Abbildung 87 Projizierte Zustandsdichten für YAl_3C_3

Die AI2- und C2-Lage in der Heterographenschicht; die AI1- und C1-Lage in den gewellten Schichten benachbart zur Heterographenschicht. Zum besseren Vergleich wurden gestrichelte Hilfslinien eingefügt, deren Farbcodes sich an den Al-s- bzw. Al-p-Zuständen orientieren. Gepunktete Linien bezeichnen die Lage des E_F mit $E = 0$.

Die formal mögliche, bereits im vorangehenden Abschnitt erwähnte, rein ionische Beschreibung wird von der Verteilung der ELF nicht unterstützt, da die ELF-Attraktoren nicht den Charakter von freien Elektronenpaaren zeigen, sondern entlang der Al-C-Vektoren auftreten.

Eine andere Situation findet sich am terminalen C-Atom der [AlC]-Schicht mit einem Attraktor, welcher auf das Zentrum eines, aus Y-Kationen bestehenden Dreiecks, gerichtet ist. Dies ist eine typische Situation für ionische Stabilisierung.

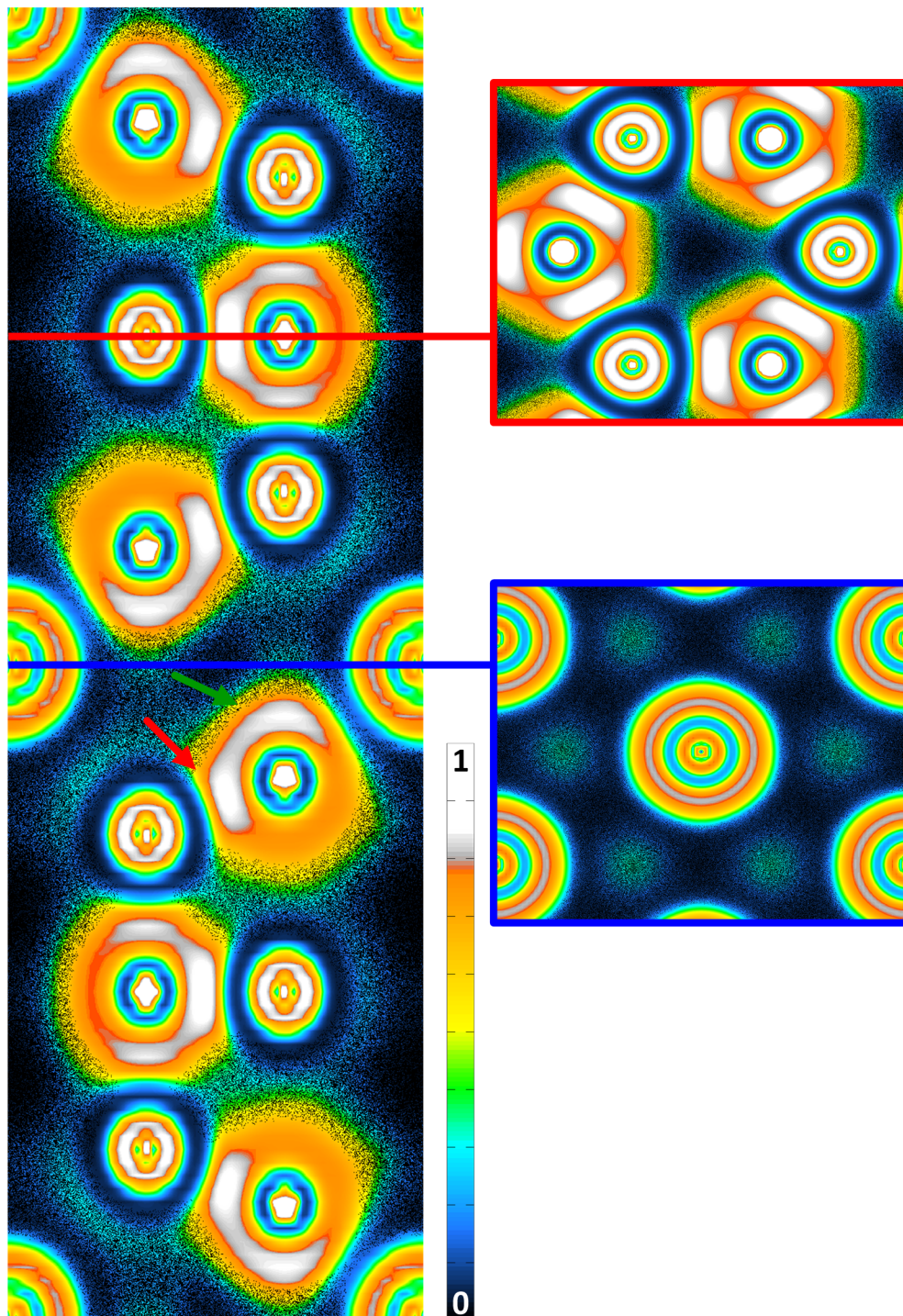


Abbildung 88 ELF-ED-Darstellungen für ausgewählte Schnitte der Struktur von YAl_3C_3

Der rote Pfeil zeigt die stark polar-kovalente Al-C-Bindung, der grüne Pfeil den in den Raum zwischen den drei Y-Positionen gerichteten Attraktor. Die Lokalisierungsskala ist unten in der Mitte der Abbildung wiedergegeben.

Die Bindungssituation wie von FUKUDA et al. beschrieben, konnte nicht bestätigt werden. Eine mögliche Erklärung besteht in der fehlerhaften Strukturbestimmung durch die Autoren. Dies würde auch die Ergebnisse der auf dieser Struktur aufbauenden Dichtefunktional-Rechnung erklären,

welche kovalente Y-C- aber ionische Al-C-Wechselwirkungen nahelegt. Schliesslich sei an dieser Stelle noch auf die deutlichen Deformationen der Elektronendichte um die C-Positionen hin zu den Al-Atomen in der durch FUKUDA et al. berechneten Elektronendichte hingewiesen, welche den Autoren entgangen ist.

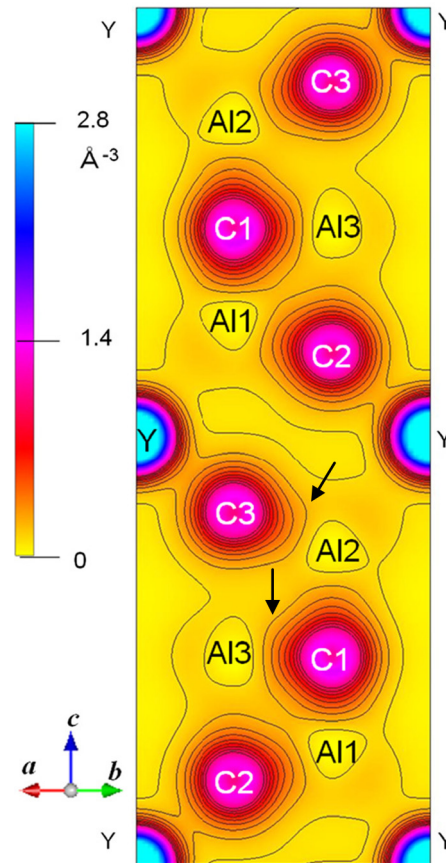


Abbildung 89 Darstellung eines Schnitts durch die Valenzelektronendichte-Verteilung von YAl_3C_3

Der Schnitt ist parallel zur (110)-Ebene. Die Pfeile zeigen exemplarisch die auf das Al-Atom hin gerichteten ED-Bereiche.

Konturlinienbereich = $0.1 - 1.13 \text{ \AA}^{-3}$, Abstufung Konturlinien = 0.114 \AA^{-3} . Die Abbildung ist Auszug aus [221].

5.2.2 Y_3AlC_3

5.2.2.1 Synthese

(Experiment 1202072): 0.6147 g (0.0886 mol) Lithium werden auf zwei Lagen (Verhältnis $\approx 2:1$) verteilt in eine Niobampulle (10 mm AD, 0.5 mm WS, 60 mm L) eingepresst. Zwischen diese Lagen werden 0.4578 g (0.0051 mol) Yttrium, 0.1338 g (0.0050 mol) Aluminiumstücke (mm-Massstab) und 0.0927 g (0.0077 mol) Graphit eingefüllt. Die Nb-Ampulle wird verschlossen, in eine Stahllampulle (18 mm AD, 0.5 mm WD, 70 mm L) eingeschweisst und im Korundrohr unter Ar-Atmosphäre bei $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ während 168 h im Kammerofen (siehe 7.2) erhitzt (Aufheizrate = $250 \text{ }^\circ\text{K/h}$, 1. Abkühlrate = $2 \text{ }^\circ\text{K/h}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$, anschliessend Abkühlung auf Raumtemperatur während $\approx 6 \text{ h}$).

Die Ampullen wurde im Handschuhkasten geöffnet. Sie wiesen beide ein Loch in derselben Position vermutlich aufgrund eines Korrosionsschadens auf, über welches sich während der Reaktionsdauer der gesamte Lithiumflux verflüchtigte und ein vollständig Lithium-freies Produkt zurückliess. Das Produkt bestand aus schwarzen, prismatischen Kristallen von bis zu $\approx 0.5 \text{ mm}$ Länge (313)

aufgewachsen zusammen mit einer weiteren Kristallphase (Y_3AlC_3 ?, anderer Habitus) auf einem grauschwarz wirkenden Grundkörper. Die Materialien zeigen sämtlich metallischen Glanz.

Das Diffraktogramm des Produktes (Abbildung 90) zeigt als Hauptphase Y_4C_5 nebst Y_3AlC_3 . Möglicherweise findet sich noch unumgesetztes Yttrium im Produktgemisch.

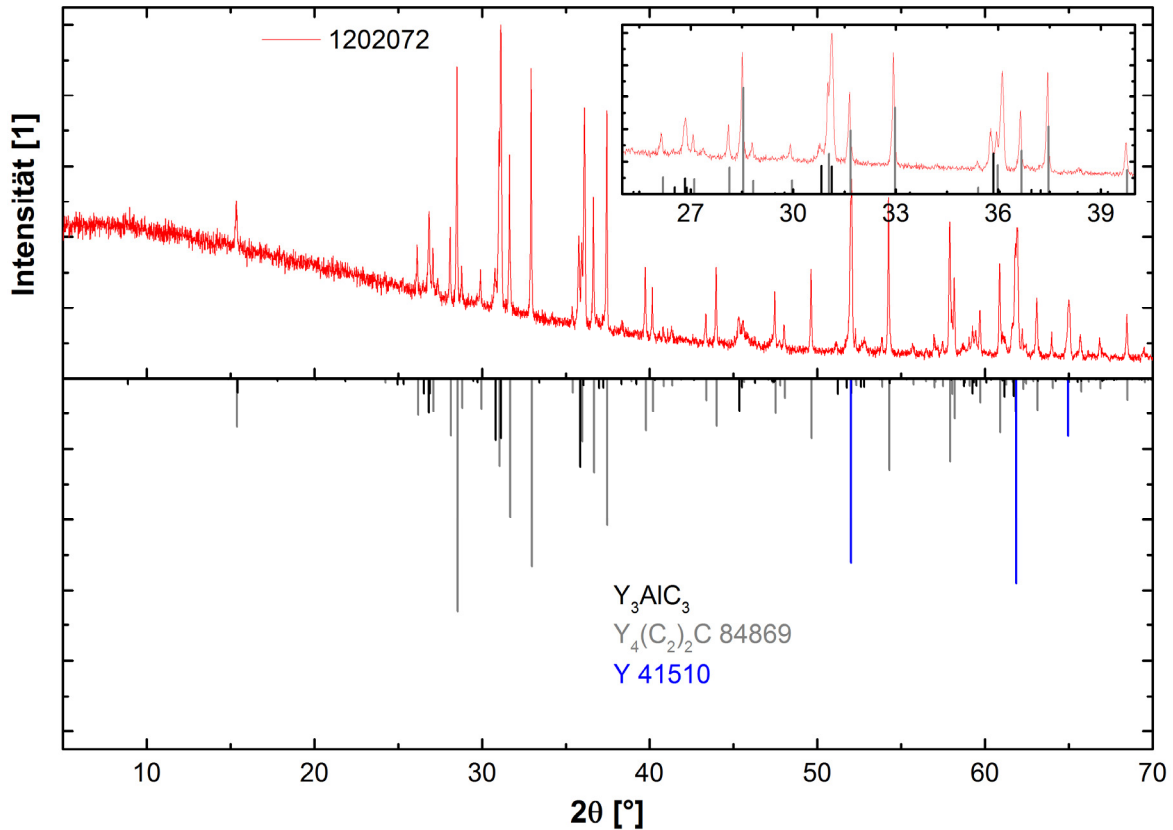


Abbildung 90 Diffraktogramm von 1202072

Im unteren Bereich sind die theoretischen Linienmuster von Y_3AlC_3 , Y_4C_5 und Yttrium wiedergegeben. Die Vergrößerung zeigt weitere Reflexlagen, welche sich nicht zuordnen liessen.

Die Wiederholungen des Experiments zeigten, dass sich Y_3AlC_3 reproduzieren lässt, jedoch immer eine Minoritätsphase im Produktgemenge darstellt auch bei Anpassung des stöchiometrischen Verhältnisses von Yttrium, Aluminium und Kohlenstoff auf 3:1:3 unter Beibehaltung des Li-Verhältnisses auf den gesamten Stoffmengenanteil. Eine Bulkdarstellung von Y_3AlC_3 gelang bisher nicht.

An einem Einkristall wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt (siehe 7.13). Der Verlauf des Widerstandes (Abbildung 91) zeigt einen für metallische Kaltleiter typischen, mit der Temperatur abfallenden Widerstand an. Im Bereich oberhalb ≈ 285 °K liegt ein praktisch linearer Verlauf der Widerstandskurve vor.

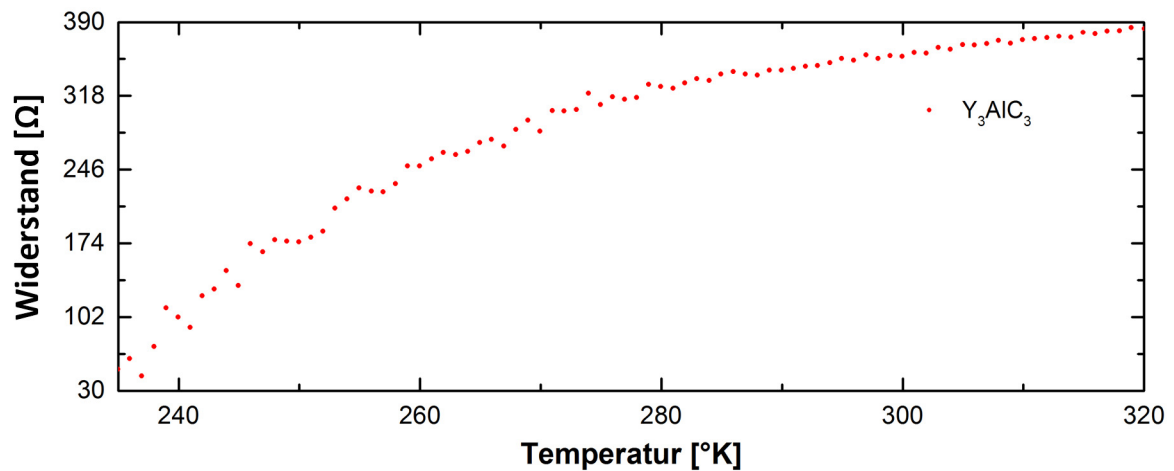


Abbildung 91 Elektrischer Widerstand Y_3AlC_3

Die Kurve zeigt den typischen Widerstandsverlauf für einen metallischen Kaltleiter. Im Bereich oberhalb 285 °K deutet sich ein linearer Verlauf des Widerstandes an.

5.2.2.2 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung wurde an einem Prisma mit rechteckigem Querschnitt (?), Endflächen aufgrund Kristallgröße nicht bestimmbar) erhalten aus dem nach Ende der Reaktionsdauer flux-freien Experiment durchgeführt.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Struktur finden sich in Tabelle 48 – Tabelle 52.

Das Material kristallisiert in der Raumgruppe $Pmma$ (Nr. 51), die Struktur wurde mittels ShelXS bestimmt und mit ShelXL verfeinert. Im Anschluss wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan) ausgeführt.

Tabelle 48 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Y_3AlC_3 ¹⁾

Zusammensetzung	Y_3AlC_3
Molmasse [g/mol]	329.73
Kristallgrösse [mm]	0.28 x 0.08 x 0.02
Kristallform	Kristallnadel
Farbe	schwarz metallisch
Gitterkonstanten [Å]	a = 7.0256(11)
	b = 3.5647(6)
	c = 9.9585(16)
Zellvolumen [Å ³]	249.40(7)
Formeleinheiten / Zelle	2
Raumgruppe	<i>Pmma</i> (Nr. 51)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	4.391
μ [mm ⁻¹]	34.61
Datensammlung	Bruker SMART CCD 1K area detector
Monochromator, Wellenlänge	Graphit, MoK α = 0.71073 Å
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	10
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	7.9
Detektorabstand [mm]	44.91
Thetabereich	2.045 ° < θ < 32.266 °
<i>hkl</i> -Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10; -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5; -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Anz. Gemessener Reflexe	3165
Anz. Unabhängiger Reflexe	517 [R_{int} = 0.0329]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	475
Strukturbestimmung	Y aus direkten Methoden, Al und C aus Differenzfourieranalyse
Verfeinerung	ShelXL (2008), kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	SADABS (multi-scan)
Anz. Parameter	25
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	1.22/-0.88
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	R_1 = 0.0208, wR_2 = 0.0500
R-Werte für sämtliche Reflexe	R_1 = 0.0247, wR_2 = 0.0512
GOOF für sämtliche Reflexe	1.038

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben

Tabelle 49 Atomkoordinaten, Wyckofflage und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von Y_3AlC_3 (Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	Wyckofflage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Y1	4j	0.00787(4)	$\frac{1}{2}$	0.19895(3)	0.01192(11)
Y2	2e	$\frac{1}{4}$	0	0.45824(5)	0.01165(12)
Al	2e	$\frac{1}{4}$	0	0.00680(15)	0.0170(3)
C1	4j	0.0089(4)	$\frac{1}{2}$	0.5655(4)	0.0129(6)
C2	2e	$\frac{1}{4}$	0	0.2093(5)	0.0118(8)

¹⁾ Die Besetzung jeder Atomlage ist 1

Tabelle 50 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von Y_3AlC_3 (Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{23}kb^*c^*)]$)

Atom ¹⁾	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{13}
Y1	0.01127(17)	0.01225(17)	0.01226(19)	0.00122(11)
Y2	0.0104(2)	0.01042(19)	0.0141(2)	0
Al	0.0203(8)	0.0199(7)	0.0109(7)	0
C1	0.0109(14)	0.0123(14)	0.0154(18)	0.0018(11)
C2	0.011(2)	0.0137(19)	0.010(2)	0

¹⁾ Die Werte von U^{12} und U^{23} sind sämtlich 0

Tabelle 51 Interatomare Abstände [\AA] von Y_3AlC_3 (Standardabweichungen) ¹⁾

Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]
C1	C1	1.308(1)	Y _I	C _I	2.680(1)	Y _V	Y _{VI}	3.623(1)
Al _I	Al _{II}	3.564(1)		Y _{II}	4.255(1)	Y _{VII}	C _{II}	2.465(1)
	Y _{II}	3.265(1)	Y _{II}	C _I	2.349(1)		Y _{VIII}	3.401(1)
Al _{II}	Al _{III}	3.515(1)		Y _{IV}	3.568(1)	Y _{IX}	C _{II}	2.476(1)
Al _{III}	Y _{II}	3.119(1)	Y _{III}	Y _{IV}	3.609(1)			
Al	C2	2.017(1)	Y _{IV}	C _I	2.557(1)			

¹⁾ Vergleiche Abbildung 92

Tabelle 52 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ (Standardabweichungen) ¹⁾

	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel [$^\circ$]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel [$^\circ$]
Atomabfolge ²⁾	Y _I	Y _{II}	Y _{III}	49.52(1)	Al _{IV}	C _{II}	Y _{VII}	87.57(1)
	Y _{II}	C _M ³⁾	Y _{III}	100.19(1)			Y _{IX}	180
	Y _{II}		Y _{IV}	79.81(1)	Al _{II}	Al _{III}	Al _{IV}	175.52(1)
	Y _{III}			90.73(1)				

¹⁾ Vergleiche Abbildung 92 ²⁾ Kombination der dunkelblauen Felder ergibt den Winkel in der Zeile von Atom 1 ³⁾ Massenschwerpunkt der C₂-Hantel

Y_3AlC_3 kristallisiert in einem bisher unbekanntem Strukturtyp mit der Wyckoff-Sequenz j2e3. Die Struktur (Abbildung 92) kann als defekte NaCl-Strukturvariante mit halber Besetzung der

Oktaederlücken und teilweise starker Verzerrung sämtlicher Oktaeder aufgefasst werden. Aufgrund der Abfolge von Kohlenstoff-haltigen Oktaedern (*A*, *B*) auf leere Al_4Y_2 -Oktaeder mit dementsprechend ausschliesslichen Al-Y-Kontakten liegt eine den MAX-Phasen zumindest verwandte Kristallphase vor. Die Stöchiometrie weicht jedoch von denen der bekannten MAX-Phasen ab.

Die Struktur stellt damit keine einfache dichteste Packung mehr, was sich auch im Vergleich der geringeren berechneten Dichte mit der von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ widerspiegelt.

Es finden sich vier unterschiedliche oktaedrische Umgebungen bestehend aus Y- und Al-Atomen. Die endohedralen C_2 -Hanteln befinden sich innerhalb des Y_6 -Oktaeders (*A*, D_{1d} -Symmetrie), der Massenschwerpunkt der Hantel liegt auf $(x|0.5|z)$ mit der Symmetrie $.2/m..$ Der Abstand zwischen den C_1 -Positionen (Tabelle 51) ist vergleichbar mit demjenigen der C_2 -Hantel in YC_2 mit $1.298(1) \text{ \AA}$ [236] und liegt damit zwischen den Werten für Acetylidanionen C_2^{2-} ($1.19 - 1.24 \text{ \AA}$) und Ethenidanionen C_2^{4-} ($1.4 - 1.5 \text{ \AA}$). Die eher kurzen Abstände der endständigen Y_{II} -Positionen zu den C_1 -Positionen werden durch die längeren, seitlichen Y-Positionen mehr als kompensiert. Der mittlere Abstand dieser Anordnung ist um $0.172(6) \text{ \AA}$ grösser als derjenige der C_2 -Position.

Bei den direkten Y-Abständen fällt $d(\text{Y}_I-\text{Y}_{II})$ mit $4.2552(6) \text{ \AA}$ auf, welcher sich zwischen den Abständen der ersten und zweiten Koordinationssphäre der meisten binären Yttriumcarbide befindet.

Das isolierte Kohlenstoffatom (in *B* lokalisiert, C_{II} im offenen Oktaeder) in pseudo-oktaedrischer Umgebung (Y_5Al -Oktaeder) zeigt typische Abstände zu den Y-Positionen bei einem gering kürzeren Abstand zu Al_{IV} als in einer rein tetraedrischen Umgebung. Eine ähnliche Situation mit (deutlicherer) Verkürzung der Abstände ($d(\text{Al}-\text{C}) < 2 \text{ \AA}$) trotz höherer Koordination (trigonal-bipyramidal) findet sich in den pseudoschichtartigen Carbiden (siehe 5.2.1.2).

Die Position des C_2 -Atoms liegt leicht unter der rechteckigen Basalebene des Y_5Al -Oktaeders (Y_{VII} und Y_{VIII} sind Teil dieser Ebene). Dies zeigt im Zusammenhang mit dem Netz aus Al-Rechtecken in der (110)-Ebene einen Bereich, über welchen ausschliesslich Al-Al- bzw.- Al-Y-Wechselwirkungen stattfinden. Die Al-Al-Abstände, welche die Ebene in Ihrer kleinsten Einheit definieren, sind auffallend gross. Die Ebene selbst ist nicht planar, sondern in [100] wellenförmig moduliert (Tabelle 52).

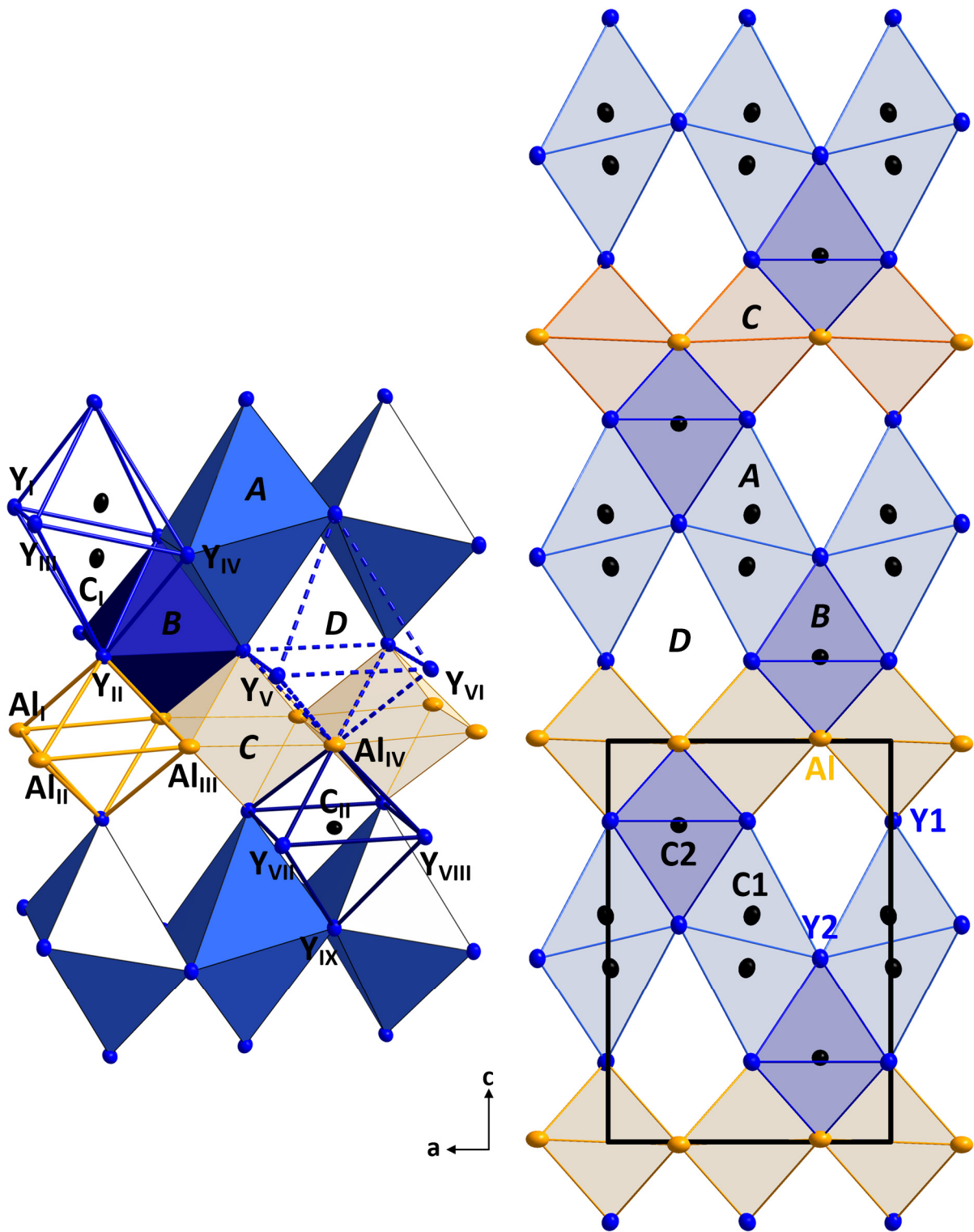


Abbildung 92 Strukturdarstellung Y_3AlC_3

Perspektivische $[101]$ -Ansicht (links) und $[010]$ -Parallelprojektion (rechts). Die kristallographisch unterschiedlichen Atome sind in der Bezeichnung mit einer Zahl nachgestellt, für Al existiert nur eine Position. Die vier unterschiedlichen Oktaederumgebungen (A – D) sind ausgezeichnet, in der $[101]$ -Ansicht wurde jeweils einer der Oktaeder mit unterschiedlicher C-Position offen dargestellt.

5.2.2.3 Theoretische Untersuchungen

Die gefundenen Y-C-Abstände und die Koordinationsumgebung der C₂-Hantel sind typisch für ionische Bauelemente des Kristalls. Das gleichzeitige Auftreten von leeren Oktaedern sowie unvermittelten direkten Metallkontakten zwischen Yttrium und Aluminium zeigt jedoch bereits, dass eine rein ionische Formulierung ausgeschlossen ist.

Die C₂-Hantel wird wegen ihres Bindungsabstandes im Rahmen des Zintl-Klemm-Konzeptes als Ethenid-Gruppe, das isolierte C₂-Atom als Methanid beschrieben, die entsprechende Formulierung von 313 als $(Y^{3+})_3Al^{3+}[C]^{4-}[C_2]^{4-}[e^-]_4$.

Für die alternative Formulierung der C₂-Hantel als Ethinid würden ein kürzerer Bindungsabstand erwartet werden. Die ELF der C₂-Hantel (Abbildung 93) zeigt weiter, dass die terminalen freien Elektronenpaare einen p-Anteil aufweisen, was für ein $[C_2]^{2-}$ so nicht erwartet wird. Auch findet sich ein Mehrfachbindungsanteil der C-C-Bindung, die die Ethenidfunktion ausschliesst. Interessant ist, dass die Rumpfe der Y-Atome von den C-Positionen weg polarisiert sind.

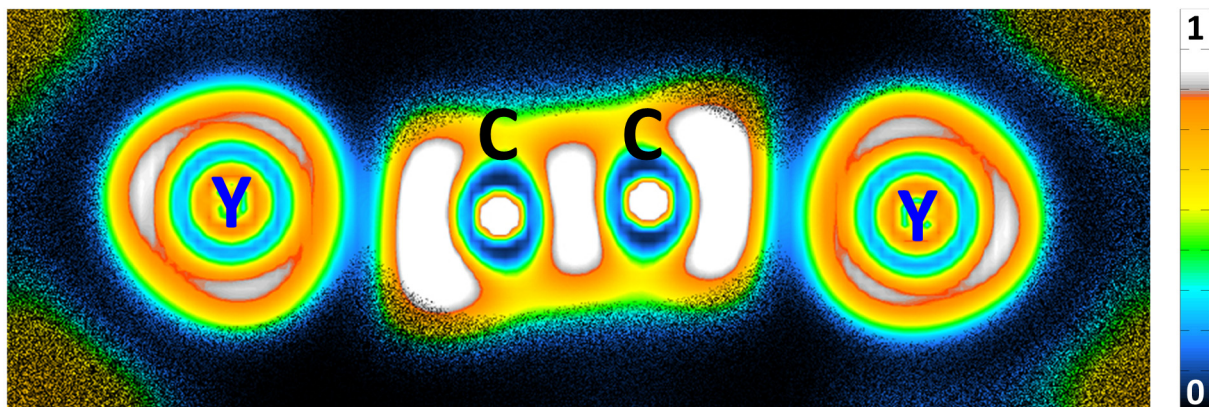


Abbildung 93 ELF-ED-Schnitt parallel zur (010)-Ebene durch eine C₂-Hantel

Zwischen den C-Atomen findet sich ein Einschnürung des Bindungsbereiches auf der direkten C-C-Bindungsachse. Die terminalen Elektronenpaare überkappen die C-Atome bei gleichzeitiger Polarisation der Y-Valenzschale von den C-Positionen weg in den freien Raum. Die Lokalisierungsskala ist aussen rechts wiedergegeben.

Damit ergibt sich die Frage, ob die vier verbliebenen Valenzelektronen sich in den weiteren lokalen chemischen Umgebungen, etwa den leeren Y₅Al-Polyedern oder dem Al-Netz befinden oder über die Struktur weitläufig delokalisiert sind.

Die Bandstruktur zeigt erwartungsgemäss mehr Bändern unterhalb des E_F als allein von Kohlenstoff (3·1 (2s) und 3·3 (2p)). Tatsächlich finden sich von allen Atomen der Struktur bzw. allen Orbitaltypen bindende Kombinationen, was sich auch in den partiellen Zustandsdichten (Abbildung 94) widerspiegelt. Insbesondere nahe am E_F finden sich Y-d-Orbitalanteile der besetzten Zustände, wobei der Beitrag den der p-Zustände sogar übertrifft.

Dies legt nahe, dass die hochliegenden π_y^* bzw. π_z^* Teil des Leitungsbandes stellen, was sich in dem Bindungsabstand zwischen Ethinid- und Ethenidanion widerspiegelt, da die Delokalisation der Ladung zu einer höheren Bindungsordnung führt.

Der Verlauf der besetzten Bänder ist insgesamt relativ flach und zeigen nur entlang der Richtungen Z-T, Y-S, S-X und U-R verstärkte Dispersion, was im Vergleich mit den Pfaden innerhalb der Brillouin-Zone auf kovalentere Wechselwirkungen in (ab)-Ebenen hinweist.

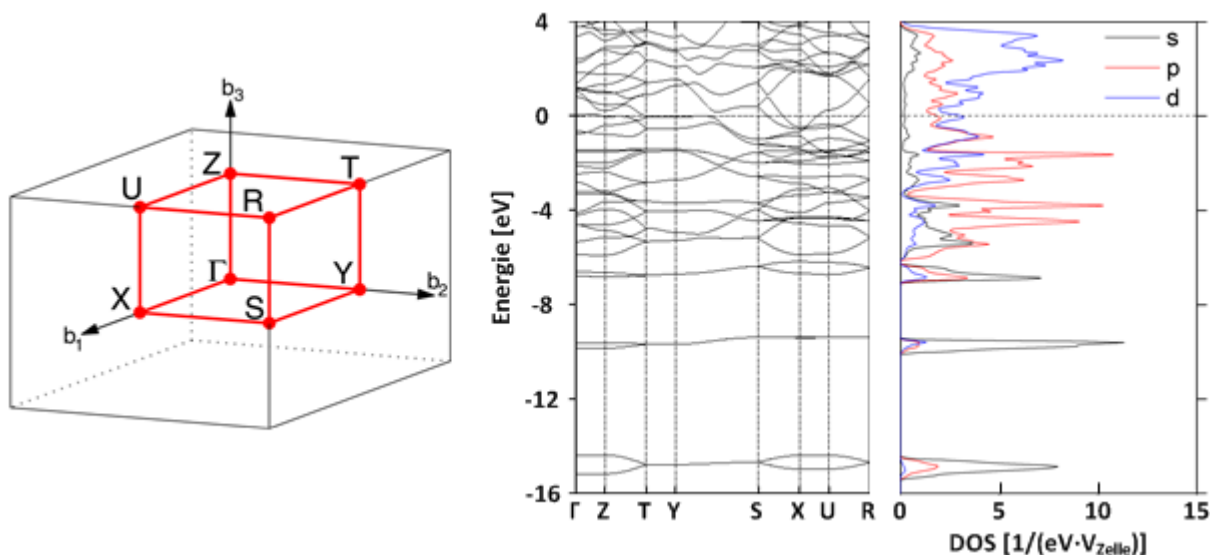


Abbildung 94 Bandstruktur (Mitte) und partielle DOS (rechts) von Y_3AlC_3

Der Pfad durch die Brillouin-Zone (links) mit Standardnotation für spezielle Symmetriepunkte für orthorhombisch primitive Zellen, entlang derer die berechneten Bänder (Mitte) verlaufen. Die partielle DOS Die Abbildung der Brillouin-Zone ist Auszug aus [237].

Im Gegensatz dazu treten Aufspaltungen der Bändern entlang der c-Richtung (Γ -Z) auf, die auf bindende und antibindende Kombinationen von lokalen Einheiten, ausgerichtet in $[001]$ -Richtung, hinweisen. Dieses sind die C_2 -Hanteln und ein verblüffendes Al-C-Paar, welches in Abbildung 95 als Teil der weitläufigen Al-Al-Ebene dargestellt wurde.

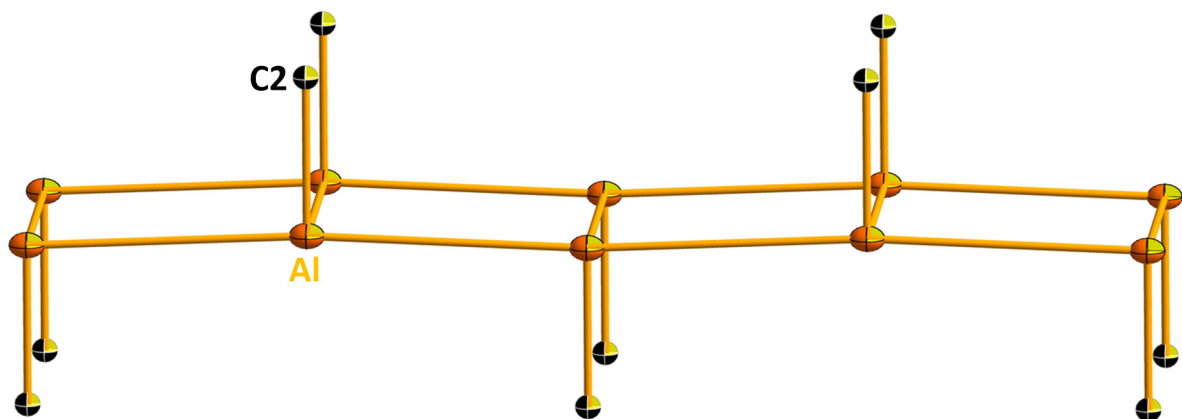


Abbildung 95 Ausschnitt der Struktur von Y_3AlC_3 parallel zur (110) -Ebene

Eine entsprechende Änderung der Formulierung von $(Y^{3+})_3Al^{3+}[C^4][C_2]^{4-}[e^-]_4$ in $(Y^{3+})_3[AlC]^{5-}[C_2]^{4-}$ ergibt keine grundsätzlichen elektronischen Unterschiede. Allerdings deutet letztere Variante eine mehrheitliche Lokalisation der Valenzelektronen auf den einzelnen Strukturelementen an. Als Konsequenz stellt sich daher die Frage, ob Aluminium mehr Elektronen behalten kann als Yttrium. Die bisher behandelten ternären Carbide zeigen, dass dies der Fall ist.

Die vertiefte Analyse der ELF gibt tatsächlich Hinweise auf eine solche Elektronenverteilung. Beim Vergleich von a) und b) in Abbildung 96 zeigt das isolierte C_2 -Atom eine deutliche Polarisation von

Yttrium weg und zu Aluminium hin. Die Torus-artige Verteilung der freien Elektronenpaare an diesem Kohlenstoffatom wird nicht durch diese beiden Nachbarn koordiniert.

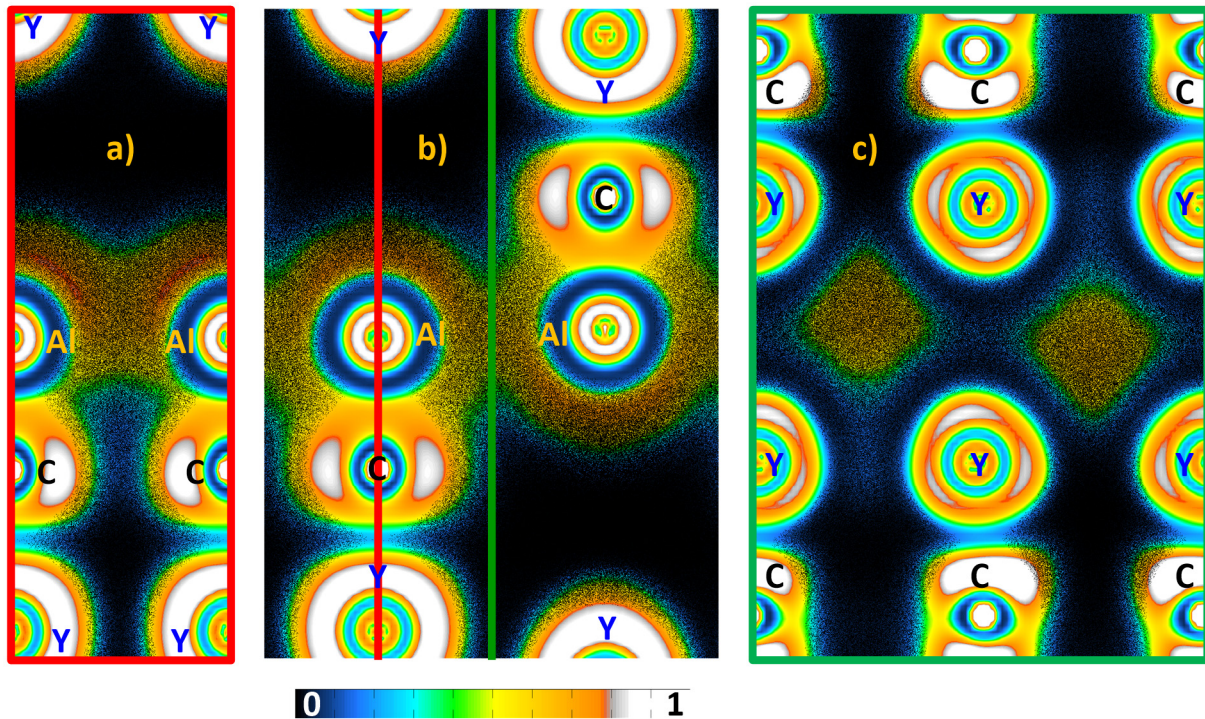


Abbildung 96 Ausgewählte Schnitte der ELF-ED für Y_3AlC_3

a) Schnitt parallel zur (011)-Ebene auf der roten Linie in b); c) Schnitt parallel zur (011)-Ebene auf der grünen Linie in b).

Die Lokalisierungsskala ist unten wiedergegeben.

Eine solche elektronische Situation ist bekannt für das ClF_2^- -Anion (Abbildung 97) sowie dem XeF_2 -Molekül. In beiden verbleiben nach Abzug der freien Elektronenpaare des Fluors ($6 \cdot n_e = 12 e^-$) noch $10 e^-$ für die beiden kovalenten Bindungen sowie für die freien Elektronenpaare am Zentralatom. Die Form der ELF und die Elektronenzahl am Zentralatom sind praktisch identisch mit $[Y-C-Al]^0$. Der interessante Punkt hier ist, dass die Y-Al-C-Einheit das elektronegative Zentrum in der Mitte hat, anstelle von zwei terminalen, wie bei den Fluoriden. Es liegt also eine elektronisch vergleichbare, aber in Bezug auf die Polarisierung eine invertierte Situation vor.

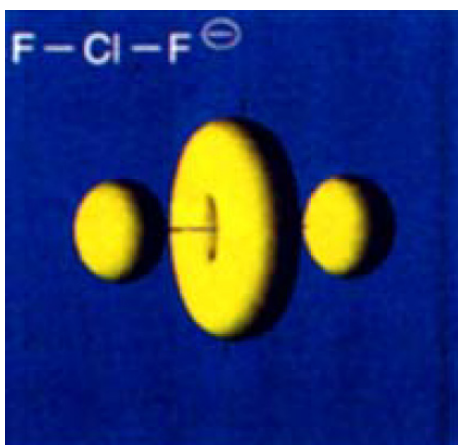


Abbildung 97 ELF-Verteilung in ClF_2^- bzw. XeF_2

ELF-Isofläche mit $\text{ELF} = 0.8$. Die Abbildung ist Auszug aus [235]

Das weitere interessante elektronische Strukturmerkmal liegt in der diffusen, weitläufigen ELF, welche sich um das Aluminium erstreckt und diese miteinander verbindet (Abbildung 96). Wie man aus c) entnehmen kann, zentriert diese ELF-Verteilung auch die leeren Y_4Al_2 -Oktaeder. Offenbar zieht sich diese schwache Lokalisierung wie ein Netz von Schläuchen durch die Struktur und markiert damit den Übergang zu den intermetallischen Phasen.

Damit bietet sich die Formulierung $(\text{Y}^{3+})_2[\text{AlY}]^{2+}[\text{C}]^{4-}[\text{C}_2]^{4-}$ an, bei der in dem $[\text{AlY}]^{2+}$ -Tunnelsystem zwei Valenzelektronen verbleiben; die restlichen zwei Elektronen werden der linearen Y-C-Al-Einheit zugerechnet, die dann die besagten $10 e^-$ umfasst.

Allerdings müssen hier weitere Untersuchungen noch etwa die Anwesenheit eines Heteroatoms wie Sauerstoff in den Zentren der Y_4Al_2 -Einheit komplett ausschliessen.

Die Elektronendichtekarte liefert jedoch keinen Hinweis auf die Restdichte an diesem Ort. Immerhin liegt das E_F auch auf einem schwachen Maximum der DOS, was unüblich ist und durch das Auffüllen tiefliegender Valenzzustände von Sauerstoff nach unten verschoben würde.

5.2.3 YAIC

5.2.3.1 Synthese

(Experiment 1006010): 0.2282 g ($9 \cdot 10^{-4}$ mol; $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$: 0.0181 mol C, 0.0109 mol H) Perylen, 2.54 g (0.10 mol) Magnesium, 0.3068 g (0.0114 mol) Aluminiumstücke (mm-Massstab) und 1.0797 g (0.0121 mol) Yttrium wurden in genannter Reihenfolge in eine Nb-Ampulle (18 mm AD, 1 mm WD, 60 mm L) eingefüllt. Die Nb-Ampulle wird nach Verschweissen in ein Korundrohr gebracht und unter Ar-Atmosphäre bei 670 °C während 168 h im Rohrofen erhitzt (Aufheizrate = 250 °K/h, 1. Abkühlrate = 2 °K/h bis 570 °C, anschliessend Abkühlung während ≈ 6 h, siehe 7.2).

Beim Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten zeigte sich ein ungeschmolzenes, jedoch grob zusammengesintertes Gemenge aus den eingesetzten Mg-Granülen. Teile des Reaktionsproduktes besaßen die Morphologie der eingesetzten Yttriumspäne u.A. mit Aufwachsungen. Aus dem Produktgemenge wurde anschliessend Magnesium bei 600 °C während 18 h im Hochvakuum ($p_0 = 3.8 \cdot 10^{-5}$, $p_E = 4.5 \cdot 10^{-6}$ mbar) abdestilliert (siehe 7.1). Das resultierende schwarze Produkt bestand zu grossen Teilen aus losen Hohlkugeln, in welchen inwendig prismatische Kristalle angewachsen waren.

Das Diffraktogramm des Mg-freien Reaktionsproduktes ist in Abbildung 98 wiedergegeben. Nicht alle Produktphasen konnten eindeutig identifiziert werden, jedoch sind die offenbar sehr stabilen Phasen YAIC, $Y_2Al_2C_3$ und YAl_2 stets präsent.

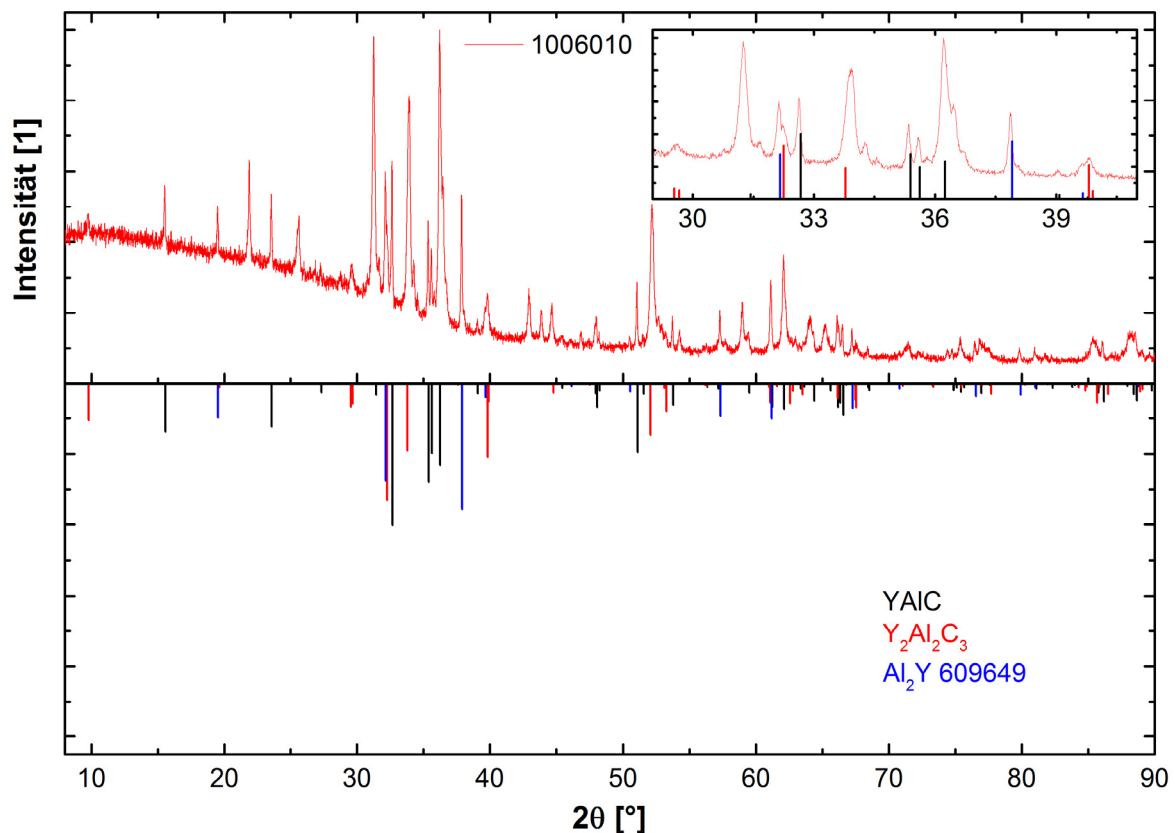


Abbildung 98 Diffraktogramm von Experiment 1006010

Im unteren Bereich sind die theoretischen Linienmuster von YAIC, $Y_2Al_2C_3$ sowie YAl_2 wiedergegeben. Die Ausschnitt-Vergrößerung zeigt weitere Reflexlagen, welche sich nicht zuordnen liessen.

5.2.3.2 Strukturbestimmung

Einkristalle von YAIC können aufgrund ihrer gut ausgebildeten Form gut unter dem Mikroskop von den anderen Bestandteilen des Syntheseproduktes unterschieden werden. Für die Strukturbestimmung wurde ein prismatischer Kristall aus der Probe gewählt, dessen Grösse lediglich eine gewisse Regelmässigkeit aber keine Kristallflächen zu erkennen gab.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Struktur finden sich in Tabelle 53 - Tabelle 56.

YAIC kristallisiert in der Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63), die Struktur wurde mittels ShelXS bestimmt und mit ShelXL verfeinert. Im Anschluss wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan) ausgeführt.

Tabelle 53 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von YAIC ¹⁾

Zusammensetzung	YAIC
Molmasse [g/mol]	127.90
Kristallgrösse [mm]	0.08 x 0.04 x 0.02
Kristallform	Kristallnadel
Farbe	schwarz metallisch
Gitterkonstanten [Å]	a = 3.4063(19)
	b = 11.374(6)
	c = 5.037(3)
Zellvolumen [Å ³]	195.16(18)
Formeleinheiten/Zelle	4
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	4.353
μ [mm ⁻¹]	29.80
Datensammlung	Bruker AXS smart APEX CCD 1K area detector
Monochromator, Wellenlänge	Graphit, MoK α = 0.71073 Å
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	30
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	7.9
Detektorabstand [mm]	44.91
Thetabereich	3.58 ° < θ < 32.32 °
<i>hkl</i> -Bereich	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 4; -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16; -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Anz. Gemessener Reflexe	1236
Anz. Unabhängiger Reflexe	207 [R _{int} = 0.0209]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	205
Strukturbestimmung	Y mittels Patterson Methode, Al und C über Differenzfourieranalyse
Verfeinerung	SHELXL-97, kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	SADABS (multi-scan)
Anz. Parameter	13
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	0.79/-0.77
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	R ₁ = 0.0158, wR ₂ = 0.0350
R-Werte für sämtliche Reflexe	R ₁ = 0.0159, wR ₂ = 0.0351
GOOF für sämtliche Reflexe	1.131

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben

Tabelle 54 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von YAIC (Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Y	0	0.32800(3)	$\frac{1}{4}$	0.00589(11)
Al	0	0.07024(9)	$\frac{1}{4}$	0.00730(19)
C	0	0.6728(3)	$\frac{1}{4}$	0.0072(6)

¹⁾ Die Wyckofflage sämtlicher Atome ist 4c, die Besetzung der Atomlagen sämtlich 1

Tabelle 55 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von YAIC (Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{23}kb^*c^*)]$)

Atom ¹⁾	U^{11}	U^{22}	U^{33}
Y	0.0056(3)	0.0068(2)	0.0053(2)
Al	0.0070(4)	0.0066(4)	0.0082(4)
C	0.0067(14)	0.0080(14)	0.0070(13)

¹⁾ Die Werte von U^{12} , U^{13} und U^{23} sind sämtlich 0

Tabelle 56 Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] von YAIC (Standardabweichungen)

Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]
Al	Al	3.007(5)
Al	C	2.082(4)
Y	C	2.476(5)
		2.537(5)
Y	Al	3.271(5)
		3.278(4)

YAIC kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (Abbildung 99) mit der Wyckoff-Sequenz c3. Es zeigt eine enge strukturelle Verwandtschaft mit $\text{Th}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ [218] (Tabelle 57, Abbildung 100), wobei ähnliche Koordinationsumgebungen der beteiligten Atomsorten vorliegen. Nebst gewissen Unterschieden der Koordinationsumgebungen findet bei $\text{Th}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ sich eine zusätzliche C-Lage in einem der bei YAIC leeren Y_4Al_2 -Oktaeder. Die beiden C-Positionen in $\text{Th}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ sind zwar kristallographisch voneinander verschieden, strukturchemisch aber ähnlich.

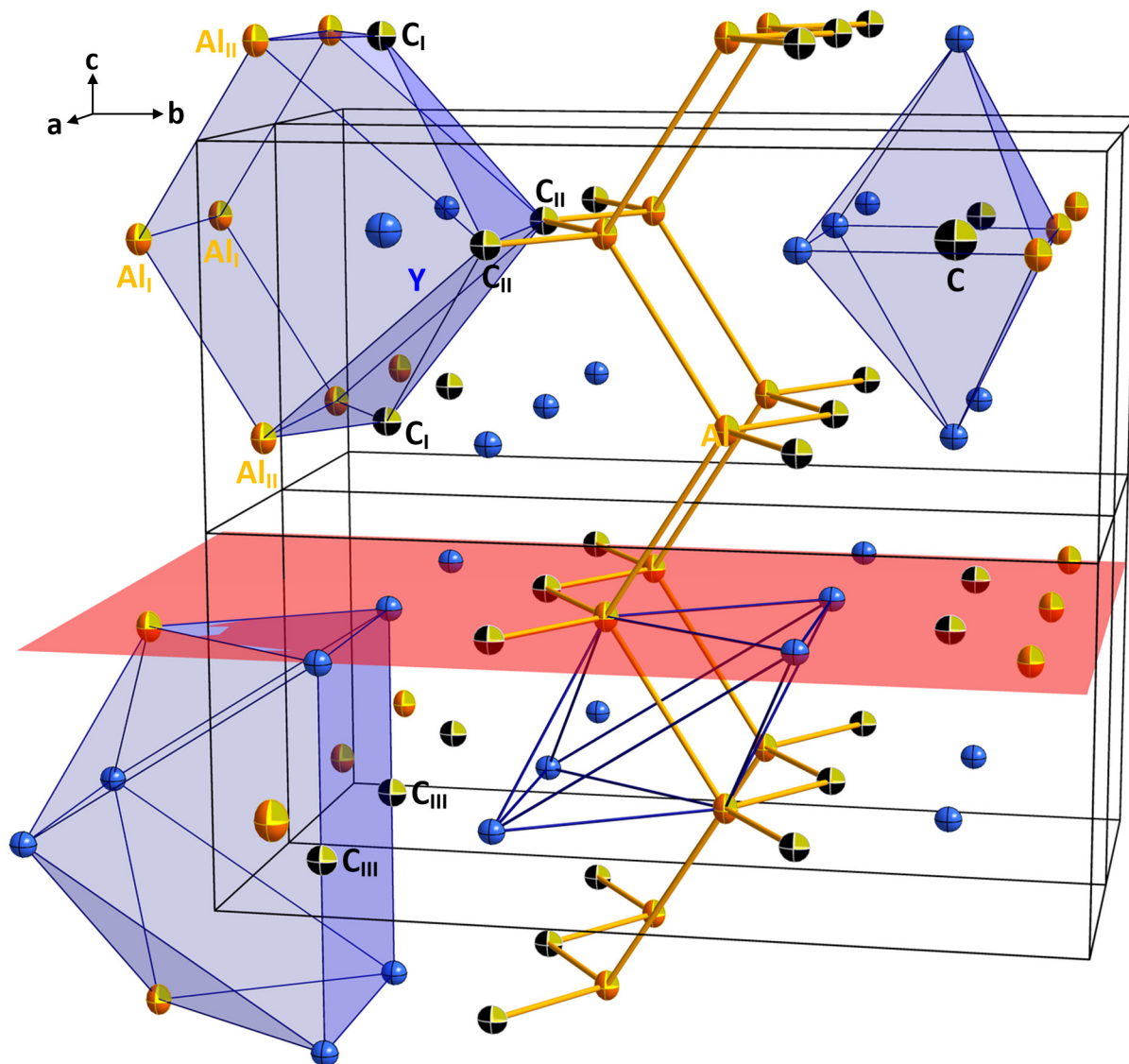


Abbildung 99 Strukturdarstellung von YAIC in schiefer [100]-Projektion

Die blauen Polyeder stellen die Koordinationsumgebungen der einzelnen Atome dar. Die über Bindungen verknüpften Atome sind Teil einer alternierenden Sesselkonfiguration analog zu einem Ausschnitt ABCA aus der Diamantstruktur. Der nicht-zentrierte, blaue Oktaeder zeigt den unbesetzten Y_4Al_2 -Oktaeder. Die eingezeichnete rote Ebene parallel zu (001) entspricht der Lage des ELF-Schnittes in Abbildung 103.

Die den beiden Carbiden gemeinsame C-Position liegt in einer für C-Anionen typisch verzerrt-oktaedrischen Umgebung mit vier Y- bzw. zwei Al-Nachbarn. Die Bindungsabstände sind vergleichbar mit den Y-C- bzw. Al-C-Abständen in den bereits beschriebenen Carbiden $Y_2Al_2C_3$ (siehe 5.2.1.2) und Y_3AlC_3 (siehe 5.2.2.2).

Die Y- und Al-Positionen zeigen in beiden Strukturen komplexere Koordinationsumgebungen, welche direkte Y-Al-Kontakte aufweisen. Yttrium wird von vier C- und sechs Al-Positionen koordiniert. Die Lage der Y-Position liegt dabei beinahe auf der Verbindungslinie zwischen den beiden C-Atomen C_I . Die Abstände zu den Al-Positionen sind mit 3.271 Å zu Al_I bzw. 3.278 Å zu Al_{II} praktisch gleich gross. Die erste Koordination des Aluminiums wird ausschliesslich von C- und Y-Nachbarn erzeugt, wobei mit 2.081 Å zwei vergleichsweise kurze Abstände zu den C-Positionen vorliegen (C_{III} , Abbildung 99). Die Struktur von $Th_2Al_2C_3$ wurde abgeleitet von einer hexagonalen Packung mit der Stapelfolge AABB beschrieben [218]. Die Anordnung der Th- und Al-Positionen wurde dabei als strukturell verwandt zu

denjenigen von Indium und Schwefel in InS beschrieben, allerdings ist das Verhältnis von Kationen und Anionen verschieden.

Als Konsequenz des Fehlens von Kohlenstoff in den Y_4Al_2 -Oktaedern parallel zur (101)-Ebene liegen ausschliesslich Y-Al- bzw. Al-Al-Wechselwirkung in diesen Ebenen vor.

Tabelle 57 Ausgewählte kristallographische Daten von $Th_2Al_2C_3$ ¹⁾

Zusammensetzung	$Th_2Al_2C_3$
Molmasse [g/mol]	554.07
Gitterkonstanten [Å]	a = 5.406(1)
	b = 11.556(2)
	c = 3.5201(6)
Zellvolumen [Å ³]	219.9
Formeleinheiten/Zelle	2
Raumgruppe	Pnnm (Nr. 58)

¹⁾ Die Daten sind Auszug aus [218]

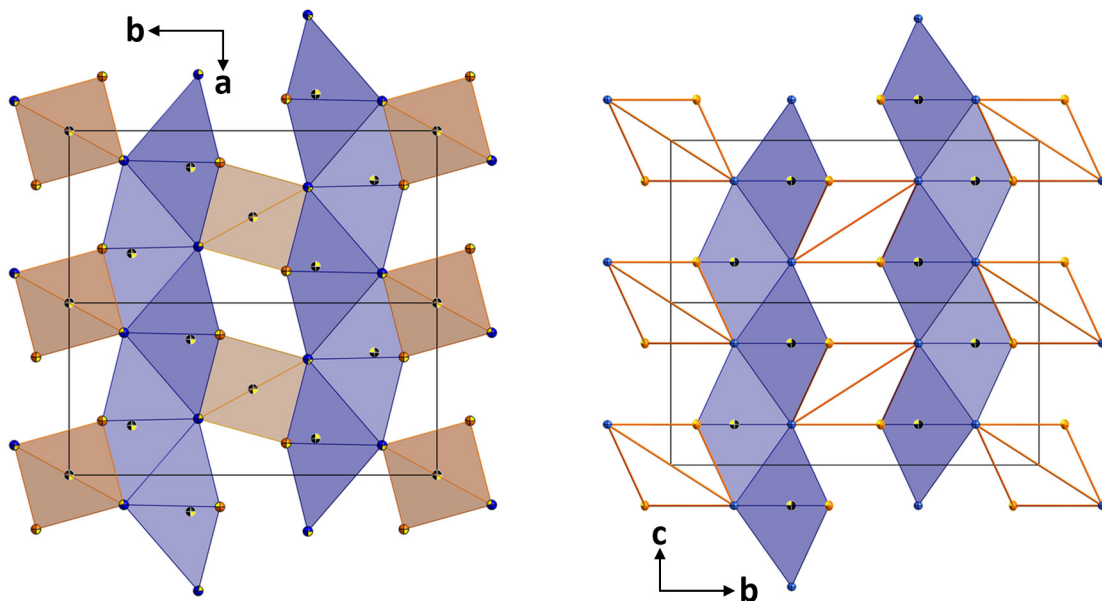


Abbildung 100 Strukturvergleich von YAIC mit $Th_2Al_2C_3$

$Th_2Al_2C_3$ (links) und YAIC (rechts) als Projektionen entlang der c- resp. a-Achse. Die im Vergleich mit $Th_2Al_2C_3$ leeren Y_4Al_2 -Oktaeder bei YAIC sind als nicht-zentrierte, verzerrte Oktaeder (orange) dargestellt.

5.2.3.3 Theoretische Untersuchungen

Die gefundenen Y-C-Abstände als auch die Koordinationsumgebung von Kohlenstoff könnten im Sinne einer ionischen Beschreibung als $(Y^{3+})(Al^{3+})[C^4-][e^-]_2$ mit zwei überschüssigen Elektronen interpretiert werden. Die reinen Metall-Metall-Kontakte bzw. die leeren Oktaeder parallel in (101)-Ebenen zeigen jedoch, dass auch hier eine rein ionische Beschreibung unzutreffend ist.

Die Kristallchemie des Yttriums als auch die Bandstruktur von YAIC (Abbildung 101) und ELF (Abbildung 102 & Abbildung 103) zeigen, dass die Annahme eines Y^{3+} -Kations gerechtfertigt ist. Eine weitaus komplexere Situation liegt jedoch für Kohlenstoff und Aluminium vor.

Die Bänder unterhalb des Fermi-niveaus E_F zeigen erwartungsgemäss im überwiegend Kohlenstoff-Beiträge, die sich anhand ihrer Energien klar den s- und p-Orbitalen im Sinne einer LCAO-Interpretation zuordnen lassen. Dabei fällt auf, dass ein Teil der p-basierten Bänder des Kohlenstoffs praktisch über den gesamten Impuls-Pfad hinweg nur eine geringe Dispersion zeigen, was auf geringe richtungsabhängige Änderung der Überlappungsintegrale schliessen lässt (siehe 5.2.2.3, Abbildung 94). Andere Bänder mit hohem p-Anteil des Kohlenstoffs zeigen wiederum eine sehr ausgeprägte Dispersion. Dies deutet auf gerichtete Bindungen hin, im Gegensatz zu der Annahme von C^4 .

Die Bänder zeigen weiter deutliche Anteile am besetzten Valenzband durch Y-d- und Al-s- und Al-p-Orbitale. Dabei sind die Al-Beiträge auf bestimmte Bänder und ausgewählte Richtungen im Raum konzentriert, während die Y-Beimischungen einen recht globalen und damit wenig Richtungs-spezifischen Charakter haben.

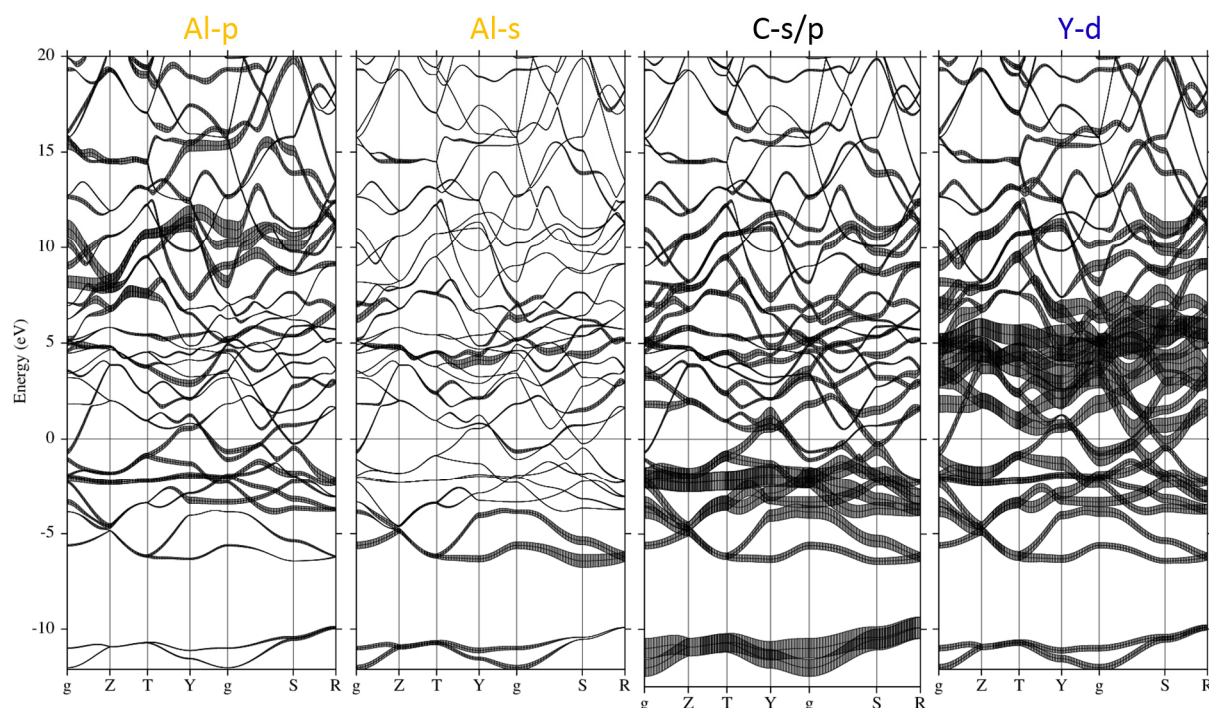


Abbildung 101 Bandstruktur von YAIC

Der Anteil ausgewählter Atomorbitale an den Bändern ist als entsprechende Verbreiterung („Fat-Bands“) dargestellt.

Die ELF-Darstellungen zeigen für das C-Atom klar eine stark polar-kovalente Polarisation zu jeder der zwei Al-Positionen hin (Abbildung 103) sowie ausgedehnte Bananen-förmigen Bereiche hoher ELF-Werte, dem zwei Attraktoren mit dem Charakter von freien Elektronenpaaren zugeordnet werden können (Abbildung 102). Jeder dieser Attraktoren ist dabei zwischen zwei Y-Positionen gerichtet und zeigt damit eine typische ELF-Verteilung einer ionischen Wechselwirkung zwischen C- und Y-Positionen.

Bemerkenswert ist ein weiterer sehr ausgedehnter Bereich hoher ELF-Werte, der entlang den Al-Positionen mäandriert (Abbildung 100). Die zugehörige Elektronendichte ist aber deutlich geringer als im Einzugsbereich des Kohlenstoffes. Diese Lokalisierungsbereiche verlaufen entlang der recht langen Al-Al-Abstände von 3.007 \AA , sind aber keineswegs als „irgendwie delokalisiert zu bezeichnen“, sondern müssen als eine ungewöhnliche gerichtete, aber delokalisierte Al-Al-Bindung bezeichnet werden. Ebenso wie bei Y_3AlC_3 ist von einer Stabilisierung dieser Bindungen durch Y-d-Orbitale auszugehen, gemäss deren berechneten Anteilen unterhalb von E_F .

Unter Berücksichtigung der strukturellen Gegebenheiten, der Bandstruktur und der zugehörigen ELF-Analyse bietet sich die Formulierung eines zweidimensional gewellten Schicht-Anions $[\text{AlC}]_n^{3n-}$ an, das starke semipolare Al-C-Bindungen und schwächere Al-Al-Bindungen aufweist. Letztere sind eindeutig durch Y-d-Anteile stabilisiert, jedoch bedeutet dies nicht, dass von einer lokalen Beschreibung abgesehen werden muss, weil die Bindungssituationen in den meisten Zintl-Phasen nicht grundsätzlich davon verschieden sind.

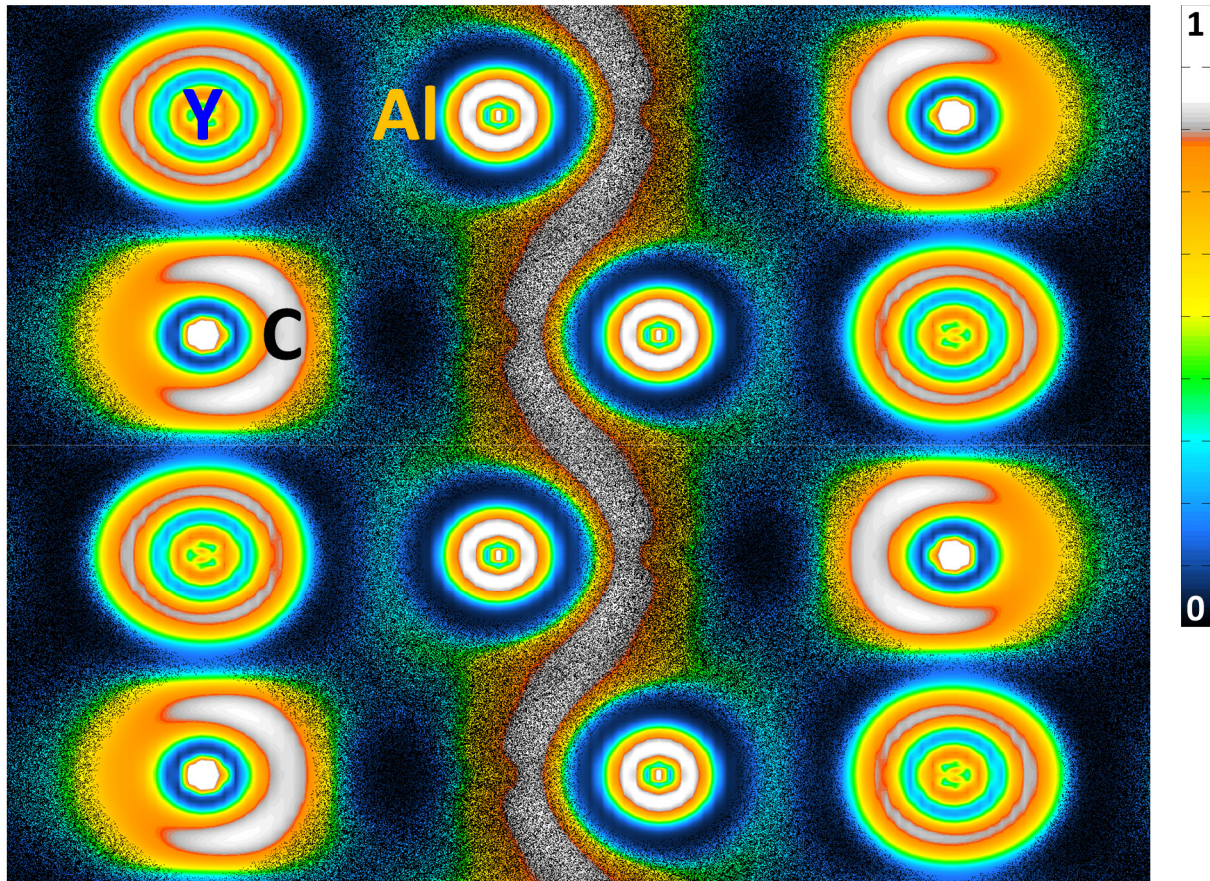


Abbildung 102 ELF-ED-Schnitt parallel zur (011)-Ebene

Die Darstellung zeigt zwei benachbarte Elementarzellen. Die Lokalisierungsskala ist rechts wiedergegeben.

Die in Abbildung 99 dargestellte Sesselebene gibt daher die Bindungssituation im Anion $[\text{AlC}]_n^{3n-}$ im Rahmen üblicher chemischer Vereinfachungen vernünftig wieder. Insgesamt kann also die Zintl-Klemm-artige Formulierung $(\text{Y}^{3+})_n[\text{AlC}]_n^{3n-}$ als sinnvolle Beschreibung erachtet werden.

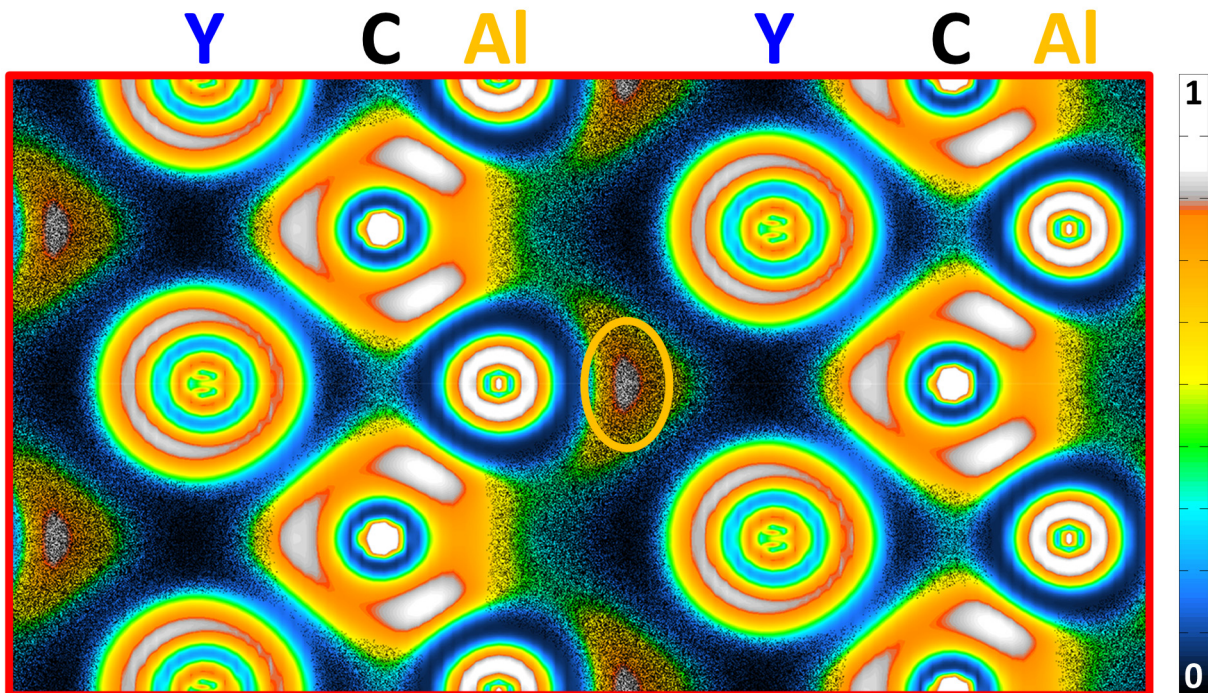


Abbildung 103 ELF-ED-Schnitt parallel zur (110)-Ebene

Die Lage des Schnittes ist in Abbildung 99 ersichtlich. Der mit dem orangenen Oval markierte Bereich zeigt einen Querschnitt durch die ausgedehnte Al-Al-Wechselwirkung (siehe Abbildung 102). Die Lokalisierungsskala ist rechts wiedergegeben.

Das Al-Atom zeigt sich damit als „Bindungschameleon“, welches sowohl an ionischen, homonuklearen und an heteronuklearen metallischen Bindungen teilnimmt.

YAIC ist damit ein beeindruckendes Beispiel eines Aluminiumcarbides dessen Struktur einerseits mittels einer Beschreibung nach der (8-N)-Regel bzw. dem Zintl-Klemm-Konzept recht gut verstanden werden kann und andererseits intermetallische Züge zeigt.

5.2.3.4 Untersuchungen zur Zusammensetzung von YAIC

Der grosse Abstand von 3.007 \AA zwischen den Al-Zentren lässt die Vermutung zu, dass möglicherweise anstelle des direkten Al-Kontaktes eine H-Position zwischen den Al-Positionen vorliegen könnte. Eine Verfeinerung der Struktur unter Annahme einer solchen H-Position ergab massiv zu grosse Auslenkungsparameter für die H-Position und keinerlei Hinweise auf eine tatsächliche Besetzung. Jedoch kann allein über die röntgenkristallographischen Daten kein endgültiger Beweis erbracht werden.

Geht man von einer vollständigen Besetzung dieser Position aus, ergäbe sich die Zusammensetzung zu YAICH mit einem Gewichtsanteil $\omega_H = 0.78 \%$. Die Elementanalyse der Gesamtprobe zeigte die Abwesenheit des Wasserstoffs nach der Destillation des Produktes ($\omega_H \leq 0.05 \%$, siehe 7.6). Daher muss vom Vorliegen eines direkten Al-Al-Kontaktes ausgegangen werden.

Bedingt durch die sehr ähnlichen Atomformfaktoren von Magnesium und Aluminium konnte bei der Strukturbestimmung eine Mischbesetzung nicht ausgeschlossen werden. Da sich aufgrund der ungewöhnlichen kristallchemischen Umgebung dieser Position keine Rückschlüsse auf den Typ des besetzenden Atomes treffen lassen, wurde mittels LA-ICP-MS das Verhältnis von Yttrium, Aluminium und Magnesium nebst des Nb-Gehaltes an zehn ausgewählten Einkristallen bestimmt (siehe 7.6).

Die gemessenen Gehalte schwanken sehr stark über die einzelnen Messungen (Tabelle 58). Auffallend zeigt sich die Ablationskurve (Abbildung 104), die Inhomogenitäten des Mg-Gehaltes durch den Kristall hindurch anzeigt.

Tabelle 58 Elementanalyse YAIC ¹⁾

Kristall-Nr.	Messung	ω_M Element [ppm]			Y/Al-Verhältnis
		Al	Mg	Nb	
1	a	257500	8410	<0.142	2.70
	b	262000	3130	0.391	2.65
2	a	282700	3370	3.2	2.46
	b	300300	19900	<0.460	2.32
3	a	271400	13400	<0.536	2.56
	b	254100	2380	<0.180	2.74
4	a	259500	6140	<0.505	2.68
	b	297000	2650	<0.337	2.34
	c	281300	7200	<0.493	2.47
5	a	263500	1970	<0.382	2.64
	b	233100	10200	0.534	2.98
6		180500	1010	<1.19	3.85
7	a	260700	7510	<0.442	2.67
	b	277800	5670	<0.406	2.50
8	a	258700	1330	<0.437	2.69
	b	228500	1470	<0.460	3.04
9	a	247700	2680	<0.440	2.81
	b	231500	2140	3.99	3.00
	c	206300	1210	3.44	3.37
10	a	250300	2010	<0.392	2.78
	b	264400	3400	<0.463	2.63

¹⁾ Der Y-Gehalt wurde mit $\omega_E\% := 69.52$ (695200 ppm) festgelegt, die angegebenen Werte sind gegen das Detektionslimit bereinigt

Das Auftreten dieser Inhomogenitäten kann entweder durch lokal variierende Substitution von Aluminium durch Magnesium und/oder durch Okklusion von Magnesium in Form einer andere Verbindung bzw. Phase im Kristall erklärt werden.

Der bestimmte Al-Gehalt zeigt praktisch ausschliesslich deutlich zu grosse Werte. Die Vermutung das der Y-Gehalt nicht konstant ist, müsste eine Unter- oder Mischbesetzung der Y-Position zur Folge haben. Für die Mischbesetzung käme Aluminium als Kandidat in Frage. Beides liess sich jedoch röntgenkristallographisch in gewissen Grenzen einschränken. Ein tatsächlicher Überschuss in dieser Grösse ist sowohl durch Fehlen einer entsprechenden kristallographischen Position als auch der verbliebenen Restelektronendichte nicht möglich. Alternativ kann auch der Y-Gehalt durch Matrixeffekte bei der Ablation bzw. der Änderung der umgebenden Matrix in der Bestimmung

variierend ausfallen. Die Ursache des Matrixeffekts könnte eine mögliche Folge von in das Produkt eingebrachtes MgO sein. Die bestehende Datenlage erlaubt lediglich den Rückschluss auf eine Inhomogenität des Mg-Gehaltes in den Kristallen.

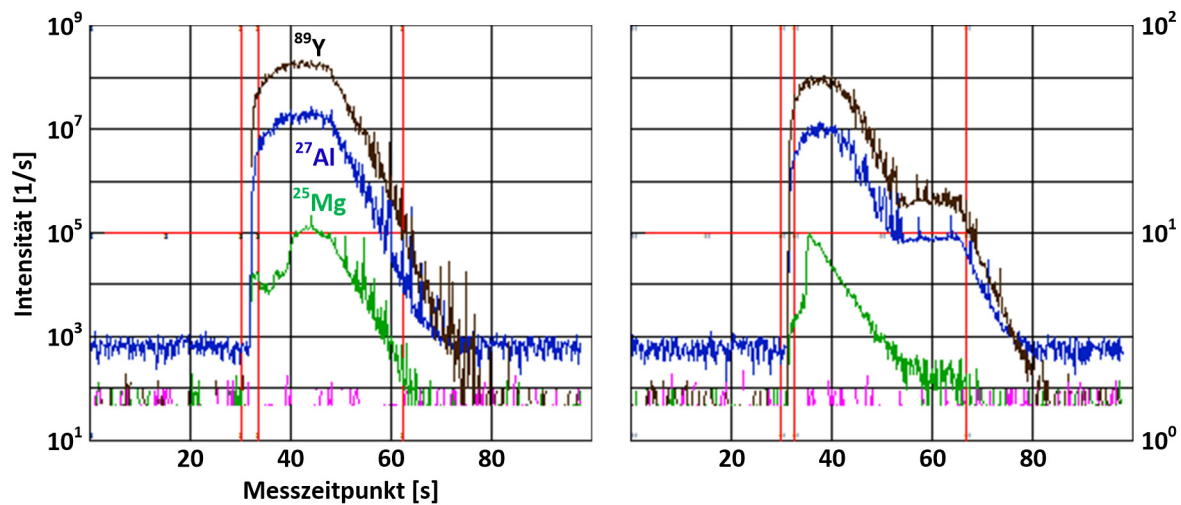


Abbildung 104 Verlaufskurven Messsignal LA-ICP-OES der Elementanalyse YAIC

Die Messungen geben das Tiefenprofil der Elementgehalte wieder. Der Durchmesser des Ablationsbereiches betrug 20 μm . Die linken und rechten Ordinaten geben jeweils denselben Wertebereich wieder. Deutlich erkennbar ist der im Vergleich mit der Y- resp. Al-Messkurve andere Kurvenverlauf der Mg-Messsignals.

5.2.4 $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$

5.2.4.1 Synthese

(Experiment 2502100): 0.1660 g (0.0019 mol) Yttrium, 0.0504 g (0.0019 mol) Aluminiumscheiben (Durchmesser \approx 2 mm) und 0.0336 g (0.0028 mol) Kohlenstoff werden nach Mischen mit einem Druck von 1 t zu einer Pille von 6 mm verpresst. Die Pille wird in eine Nb-Ampulle (10 mm AD, 0.5 mm WD, 55 mm L) gegeben und 0.1166 g (0.0167 mol) Lithium (undestillierte Granülen) zugegeben. Nach Schliessen der Ampulle und dem Einschweissen in eine Stahllampulle (18 mm AD, 0.5 mm WD, 65 mm L) wurde diese unter Ar-Atmosphäre bei 1250 $^\circ\text{C}$ während 72 h im Vertikalofen (siehe 7.2) erhitzt (Aufheizrate = 250 $^\circ\text{K}/\text{h}$, Abkühlrate = 3 $^\circ\text{K}/\text{h}$ bis 962 $^\circ\text{C}$, weitere Abkühlung auf Raumtemperatur während \approx 6 – 8 h).

Die Ampulle wird anschliessend im Handschuhkasten geöffnet und in die Destillationseinrichtung gebracht (siehe 7.1). Lithium wird bei 600 $^\circ\text{C}$ während 6 h im Hochvakuum ($p_0 = 3.5 \cdot 10^{-5}$, $p_E = 3.4 \cdot 10^{-5}$ mbar) Grossteils aus der Ampulle entfernt, wobei ein schwarzes Produkt mit gutausgebildeten Kristallen (dünne, hexagonale Plättchen von $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ sowie prismatische Kristalle) zurückbleibt.

Das Diffraktogramm des Produktes (Abbildung 105) zeigt als Hauptphase $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{C}_3$ nebst Lithium und Yttrium, jedoch keine Hinweise auf $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$. $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$ liegt offensichtlich als Minoritätsphase unterhalb des Detektionslimits der Diffraktometrie. Das Diffraktogramm lässt sich mit den genannten Kristallphasen vollständig erklären.

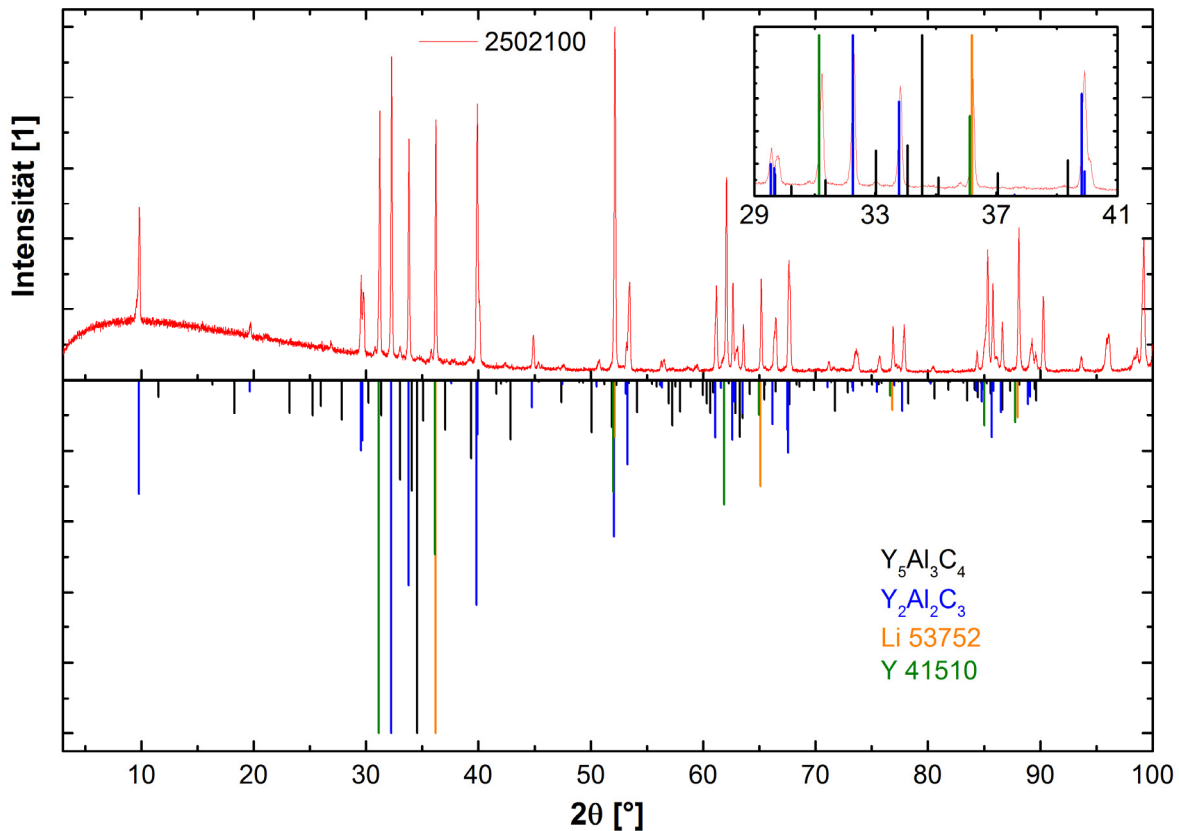


Abbildung 105 Diffraktogramm von Experiment 2502100

Im unteren Bereich sind die theoretischen Linienmuster von $Y_2Al_2C_3$, $Y_5Al_3C_4$, Lithium sowie Yttrium wiedergegeben. Die Vergrößerung zeigt den Reflexbereich von $29 \leq 2\theta \leq 41^\circ$.

Die gefundene Kristallphase $Y_5Al_3C_4$ konnte in keinem der weiteren Versuche erneut aufgefunden werden. Es wurden auch keine weiteren Kristalle von $Y_5Al_3C_4$ in dem Produkt beschriebenen Produkt gefunden. Die Entstehungsbedingungen scheinen daher andere als zum jetzigen Zeitpunkt angewandte zu sein und sind vermutlich auf Inhomogenität in der Edukte/Flux-Verteilung während des Experimentes oder Verunreinigungen zurückzuführen.

5.2.4.2 Strukturbestimmung

Der Einkristall von $Y_5Al_3C_4$ konnte aufgrund seiner gut ausgebildeten Form unter dem Mikroskop von den anderen Bestandteilen des Syntheseproduktes unterschieden werden. Der Kristall ist von prismatischer Form, die Grösse lässt lediglich auf eine gewisse Regelmässigkeit schliessen; Kristallflächen waren jedoch nicht erkennbar.

Alle kristallographischen Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Struktur finden sich in Tabelle 59 – Tabelle 63.

$Y_5Al_3C_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127), die Struktur wurde mittels ShelXS bestimmt und mit ShelXL verfeinert. Im Anschluss wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan) ausgeführt.

Tabelle 59 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $Y_5Al_3C_4$ ¹⁾

Zusammensetzung	$Y_5Al_3C_4$
Molmasse [g/mol]	573.53
Kristallform	Kristallnadel
Farbe	schwarz metallisch
Gitterkonstanten [Å]	a = 10.8439(16)
	c = 3.5236(7)
Zellvolumen [Å ³]	414.34(15)
Formeleinheiten / Zelle	2
Raumgruppe	<i>P4/mbm</i> (Nr. 127)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	4.597
μ [mm ⁻¹]	34.87
Datensammlung	Bruker SMART CCD 1K area detector
Monochromator, Wellenlänge	Graphit, MoK α = 0.71073 Å
Messmethode	ω -Scan
Belichtungszeit [s]	30
Detektorauflösung [mm ⁻¹]	7.9
Detektorabstand [mm]	44.91
Thetabereich	2.656 ° < θ < 33.405 °
<i>hkl</i> -Bereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16; -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16; -5 ≤ <i>l</i> ≤ 5
Anz. Gemessener Reflexe	5828
Anz. Unabhängiger Reflexe	481 [R _{int} = 0.0424, R _{sigma} = 0.0209]
Reflexe mit $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	428
Strukturbestimmung	Y aus direkten Methoden, Al und C aus Differenzfourieranalyse
Verfeinerung	ShelXL (2013), kleinste Fehlerquadrate, vollständige Matrix
Absorptionskorrektur	multi-scan
Anz. Parameter	25
$\Delta\rho$ [eÅ ³]	1.40/-0.87
R-Werte für $ F ^2 > 2\sigma(F ^2)$	R ₁ = 0.0237, wR ₂ = 0.0458
R-Werte für sämtliche Reflexe	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0469
GOOF für sämtliche Reflexe	1.126

¹⁾ Die Definition der Gütefaktoren ist in Kapitel 7.4.2 gegeben

Tabelle 60 Atomkoordinaten, Wyckofflage und isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$

(Standardabweichungen) (U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij})

Atom ¹⁾	Wyckofflage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Y1	8j	0.05116(3)	0.22715(3)	$\frac{1}{2}$	0.00723(11)
Y2	2d	0	$\frac{1}{2}$	0	0.00743(14)
Al1	4g	0.20403(10)	0.70403(10)	0	0.0096(3)
Al2	2a	0	0	0	0.0090(4)
C1	4h	0.1329(3)	0.6329(3)	$\frac{1}{2}$	0.0094(8)
C2	4g	0.6622(3)	0.1622(3)	0	0.0080(8)

¹⁾ Die Besetzung jeder Atomlage ist 1

Tabelle 61 Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$ (Standardabweichungen) (Die Parameter U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{23}k lb^*c^*)]$)

Atom ¹⁾	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}
Y1	0.00693(16)	0.00652(15)	0.00825(15)	-0.00053(10)
Y2	0.00653(17)	0.00653(17)	0.0092(3)	0.0005(2)
Al1	0.0100(4)	0.0100(4)	0.0089(6)	-0.0043(5)
Al2	0.0058(5)	0.0058(5)	0.0152(9)	0
C1	0.0104(12)	0.0104(12)	0.0075(18)	0.0019(16)
C2	0.0068(11)	0.0068(11)	0.0104(18)	0.0022(15)

¹⁾ Die Werte von U^{13} und U^{23} sind sämtlich 0

Tabelle 62 Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] von $\text{Y}_5\text{Al}_3\text{C}_4$ (Standardabweichungen)

Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Anzahl	Atom 1	Atom 2	Abstände [\AA]	Anzahl
Y1	C2	2.448(1)	2	Al2	Y1	3.079(1)	8
	C1	2.508(1)	1	C1	Al1	2.072(1)	2
	Al2	3.079(1)	2		Y1	2.508(1)	2
	Al1	3.196(1)	2		Y2	2.695(1)	2
	Al1	3.364(1)	2	C2	Al1	2.051(1)	1
Y2	C2	2.488(1)	2		Y1	2.448(1)	4
	C1	2.695(1)	4		Y2	2.488(1)	1
	Al1	3.129(1)	2				
Al1	C2	2.051(1)	1				
	C1	2.072(1)	2				
	Y2	3.129(1)	1				
	Y1	3.196(1)	4				

Tabelle 63 Ausgewählte Bindungswinkel [°] $Y_5Al_3C_4$ (Standardabweichungen) ¹⁾

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel [°]	Anzahl
Al1	C1	Al1	116.50(1)	1
		Y1	94.08(1)	4
		Y2	80.92(1)	2
		Y2	162.58(1)	2
Y1	C1	Y1	164.47(1)	1
		Y2	84.12(1)	4
Y2	C1	Y2	81.66(1)	1
Al1	C2	Y1	90.07(1)	4
		Y2	180	1
Y1	C2	Y1	87.95(1)	2
			179.86(1)	2
			92.05(1)	2
Y1	C2	Y2	89.93(1)	3

¹⁾ Vergleiche Abbildung 107

$Y_5Al_3C_4$ kristallisiert in einem neuen und ziemlich ungewöhnlichen Strukturtyp mit verzerrt-oktaedrischer Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Kohlenstoffsorten (Abbildung 106 & Abbildung 107). Die Kohlenstoffatome befinden sich jeweils in durch Yttrium und Aluminium aufgebauten, verzerrten Oktaedern. Für die C1-Position ist die Verzerrung dabei aufgrund von zwei Al-Kontakten, während C2 mit nur einem Al-Nachbarn die Oktaederwinkel deutlich besser annähert (Tabelle 63). Die gefundenen Abstände zwischen den C- und Al-Positionen sind vergleichbar mit denjenigen der bisher beschriebenen Carbide. Auffallend ist dabei die Verknüpfung der Oktaeder über eine gemeinsame Aluminium-Ecke, wodurch sich Ketten aus Aluminium und Kohlenstoff formen. Eine vergleichbare Kette findet sich in dem beschriebenen YAIC (siehe 5.2.3). Im Unterschied hierzu findet sich ein zusätzliches C-Atom in Nachbarschaft der Al-Position, wodurch die Kette eine Verzweigung erhält. Die Kette liegt zusammen mit der Verzweigung in einer Ebene, der Winkel zwischen Al1-C1-Al1 ist dabei mit 116.5 ° schon recht nahe an einer sp^2 -artigen Situation für C1. Dementsprechend weichen auch die anderen Winkel deutlich von 90° bzw. 180° ab.

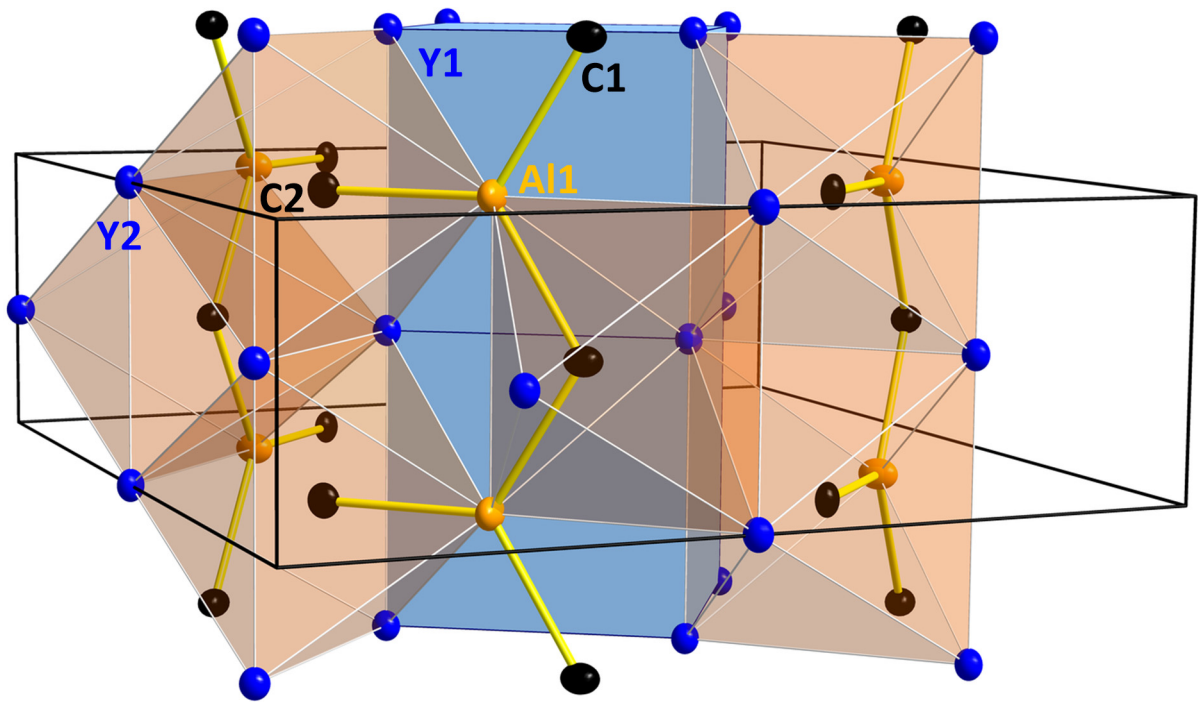


Abbildung 106 Kristallstruktur von $Y_5Al_3C_4$ in schräger $[110]$ -Projektion

Das ${}^1_{oo}[C1-Al1-C2]$ -Baelement ist durch stärkere gelb-eingefärbte Bindungsvektoren hervorgehoben.

Die Al2-Position zeigt aufgrund ihrer verzerrt-kubischen Koordination durch die Y1-Position ausschliesslich Metall-Metall-Kontakte. Die Verzerrung der kubischen Koordination weicht dabei mit einem Abstandsverhältnis der Basiskante zur Höhe von $3.571 \text{ \AA}/3.524 \text{ \AA}$ nur geringfügig von einem idealen Würfel ab. Die beiden Al-Positionen sind Teil eines leeren Y_4Al_2 -Oktaeders in welchem sie sich trans gegenüber stehen.

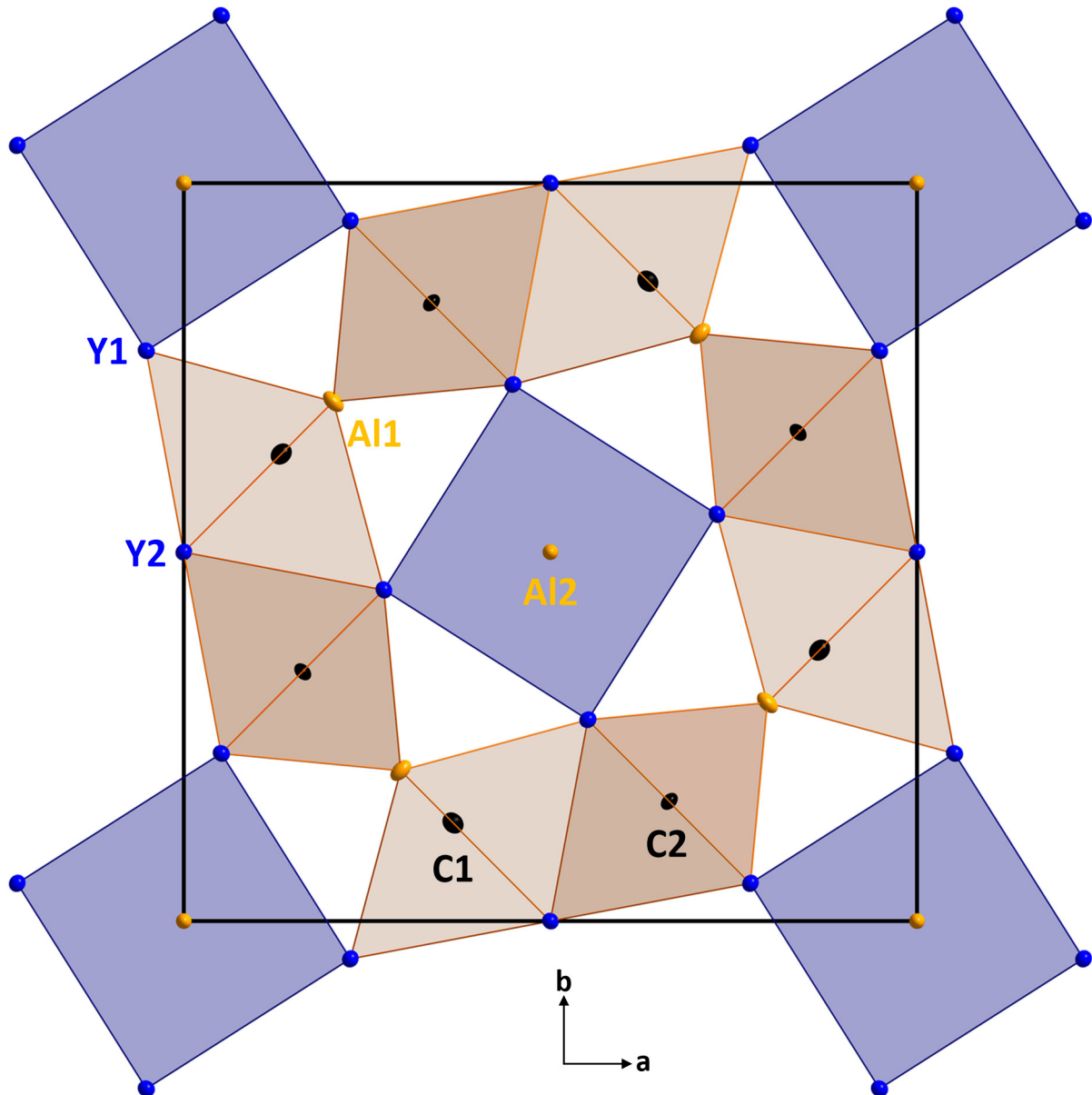


Abbildung 107 Ansicht der Kristallstruktur von $Y_5Al_3C_4$ in (001)-Richtung

Die Koordinationspolyeder der Al2-Position (blau) und der C1- sowie C2-Position (orange) sind hervorgehoben.

5.3 Ergebnisse

Es konnten vier neue Verbindungen im System Y-Al-C synthetisiert und strukturell charakterisiert werden: $Y_2Al_2C_3$, Y_3AlC_3 , YAIC und $Y_5Al_3C_4$. Die Verbindungen kristallisieren in eigenen Strukturtypen und zeigen in Y_3AlC_3 , YAIC und $Y_5Al_3C_4$ einen ungewöhnlichen Aufbau, welcher sich gegenüber bekannten Carbiden durch eine wesentlich erhöhte Komplexität aufgrund der Kombination unterschiedlicher Bindungstypen und Baugruppen auszeichnet. Dies spiegelt sich auch in der in YAIC vorgefundenen Multielektronen-Multizentren-Bindung wieder.

Während $Y_2Al_2C_3$ und Y_3AlC_3 sich mehrfach wiederholen liessen, steht eine Reproduktion der YAIC- und $Y_5Al_3C_4$ -Phase zum jetzigen Zeitpunkt aus. Dies wird auf abweichende Reaktionsbedingungen zurückgeführt. Von den genannten Produkten konnte bisher nur $Y_2Al_2C_3$ praktisch phasenrein erhalten werden. Unklar ist, ob sich die Reaktionsbedingungen mit der bestehenden Ampullentechnik so wählen lassen, dass sich auch weitere Phasen rein synthetisiert werden können.

Die bestimmten Kristallphasen scheinen soweit keine nennenswerten Mengen der Fluxbestandteile zu beinhalten. Bei Y_3AlC_3 steht ein endgültiger Beweis etwa durch die Darstellung einer grösseren Menge und Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mittels ON-Analyse (siehe 7.6) aus.

Die gemessenen Diffraktogramme der erhaltenen Produkte deuten auf weitere, bisher nicht gefasste Kristallphasen hin.

Nebst dem Einfluss der Synthesetemperatur konnte durch die unterschiedlichen Produkte der Darstellung von $Y_2Al_2C_3$ eine Abhängigkeit vom gewählten Flux und bei der Darstellung von Y_3AlC_3 ein Zusammenhang zum gewählten Flux/Edukte-Verhältnis gefunden werden. Dies ist von grosser Bedeutung, da es die Anzahl der Syntheseparamter erhöht.

Offen ist um welche Art von Beeinflussung es sich handelt. Denkbar sind sowohl kinetische als auch thermodynamische Ursachen.

5.4 Ausblick

Analog der bekannten Carbide wie etwa der MAX-Phasen wird auch von den neuen ternären Y-Al-C-Verbindungen aufgrund der Kombination unterschiedlicher Bindungstypen und strukturellen Merkmalen von möglichen Anwendungen ausgegangen. Dafür ist eine Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften notwendig.

Zentral ist weiter die Frage nach der Fluxabhängigkeit auf die Phasenbildung. So stellen Lithium und Magnesium aufgrund ihrer vollständigen Mischbarkeit ein ideales System um mit unterschiedlichen Li/Mg-Verhältnissen die Phasenbildung zu beobachten. Die Löslichkeit der einzelnen Edukte im Flux kann dadurch in weiten Bereichen variiert werden. Die vollständige Mischbarkeit oberhalb des Schmelzpunktes von Magnesium (650 °C) und die Siedepunkte von Lithium (1330 °C) und Magnesium (1110 °C) erlauben die Variation der Synthesetemperatur in einem weiten Bereich und deutlich unter dem Schmelzpunkt von Yttrium.

Die Beobachtung kinetischer Prozesse ist dabei deutlich komplexer und setzt neben Versuchen zur Zeitabhängigkeit der Produktbildung möglicherweise die Bestimmung der im Flux auftretenden Spezies voraus. Letzteres ist in Metallschmelzen so bisher nicht durchgeführt worden, vermutlich u.a. wegen grosser experimenteller Schwierigkeiten.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich noch weitere Möglichkeiten, wie etwa die Verwendung anderer Schmelzen. Lithium und Magnesium lassen sich gut durch Destillation und Lithium sehr bequem mit flüssigem Ammoniak aus dem Produkt ohne Zersetzung dieses entfernen. Denkbar sind in diesem Zusammenhang auch die Erdalkalimetalle Calcium – Strontium. Für höher schmelzende Metalle und Legierungen kann auch Filtration im flüssigen Zustand angesetzt werden (siehe 7.2). Dieses wurde bei ähnlichen Experimenten bereits wiederholt angewandt.

Offensichtlich ist auch die Anwendung an beliebigen anderen Stoffsystemen. Besonderes Interesse liegt dabei auf solchen, von welchen bisher nur wenige Phasen bekannt sind und bei denen die notwendigen Synthesetemperaturen sehr hoch liegen, wodurch nur wenige Phasen noch ausreichend thermodynamisch stabil sind. Hier könnte die Verwendung von metallischen Fluxen ebenfalls zu neuen Strukturen führen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

6.1.1 Darstellung von Nitrid(oxid)en über Amid/Imid-Intermediate ausgeführt als Sol-Gel-Prozess

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde für die Darstellung von (polynären) Nitriden und Nitridoxiden ein Syntheschema unter Kombination bekannter Reaktionen aufgezeigt. Daraus wurde dann ein theoretischer Versuchsaufbau abgeleitet, die technische Umsetzung realisiert und die Funktion von Konzeptes und Apparatur anhand zweier exemplarischer Synthesen in den Systemen **K-Co(III)-NH_x** und **K-V(IV/V)-O-NH_x** belegt.

Die Syntheseprodukte wurden dabei in Form von bei Raumtemperatur gealterten Xerogelen erhalten. Offen ist, zumindest bei einem Teil der so erhaltenen Gele, deren Homogenitätsgrad hinsichtlich der Verteilung der enthaltenen Elemente.

Das beschriebene Syntheschema (siehe 2.1.1, Abbildung 5) konnte in all seinen Möglichkeiten bisher nicht vollständig ausgeschöpft werden. Die bisher durchgeführten Reaktionen (siehe 4.1.2, 4.2) ergaben Alkalimetall-haltige Produkte. Die Darstellung Alkalimetall-freier ternärer oder polynärer Nitride und Nitridoxide konnte bisher noch nicht in Angriff genommen werden, ist aber durchaus möglich. Voraussetzung hierzu ist die Optimierung der Synthesebedingungen, was jedoch den Zeitrahmen des bisherigen Projektes überstieg. Ebenfalls sollten hierfür Alkalimetall-Amidometallate (siehe 2.1.1, 4.1.2) hergestellt werden, welche als Intermediate zur Darstellung ternärer Metallamide verwendet werden können. Für die Alkalimetall-Amidometallate konnten die Bedingungen zu deren in-situ-Darstellung in der Experimentalapparatur am Beispiel $KAl(NH_2)_4$ gezeigt werden.

Diese Apparatur erfüllt die Erwartungen, zeigt jedoch Verbesserungspotential als auch prinzipielle Einschränkungen (siehe 2.4). Als wesentliche Schwierigkeit ist hier die Dichtungsproblematik zu nennen: Es gibt sehr wenige Materialien, die eine ausreichende chemische Beständigkeit gegen Ammoniak bei gleichzeitiger Anwendbarkeit im Tieftemperatur-Einsatz zeigen.

6.1.2 Carbido-Aluminide

Mittels Flux-unterstützter Synthese konnten vier neue Verbindungen im System **Y-Al-C** dargestellt werden (siehe 5): $Y_2Al_2C_3$, Y_3AlC_3 , $YAlC$ und $Y_5Al_3C_4$. Die Verbindungen kristallisieren sämtlich in neuen eigenen Strukturtypen und besitzen einen deutlich komplexeren Aufbau als die bekannten ternären Carbide dieses Systems aufgrund der Kombination unterschiedlicher Bindungstypen mit neuartigen Strukturelementen.

$Y_2Al_2C_3$ und Y_3AlC_3 konnten wiederholt reproduziert werden; $Y_2Al_2C_3$ wurde praktisch phasenrein erhalten. Dies steht für die anderen beiden Carbide resp. Carbido-Aluminide noch aus. Es gibt Hinweise auf weitere, bisher nicht gefasste ternäre Phasen in dem System.

Die Strukturbestimmung zeigte Verunreinigung durch Fluxbestandteile in den Phasen, z.B. in Form von Mischbesetzungen in den **Y-Al-C**-Phasen. Bei etwa Y_3AlC_3 (siehe 5.2.2) könnte die Möglichkeit bestehen, Dotierungen in den gefundenen Oktaederlücken, z.B. eine teilweise Besetzung durch etwa Sauerstoff zu erhalten und damit die Eigenschaften zu verändern.

Bei der Darstellung von $Y_2Al_2C_3$ und Y_3AlC_3 konnte ein komplexer Einfluss des Fluxes beobachtet werden. So konnte für $Y_2Al_2C_3$ gezeigt werden, dass abhängig vom Fluxtyp ein praktisch phasenreines

Produkt bzw. ein Produktgemisch erhalten wird. Y_3AlC_3 entsteht nur oberhalb eines bestimmten Flux/Edukte-Verhältnisses.

6.2 Ausblick

6.2.1 Darstellung von Nitrid(oxid)en über Amid/Imid-Intermediate ausgeführt als Sol-Gel-Prozess

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich mehrere weiterführende Projekte ableiten. Die erhaltenen Produkte müssen mit speziellen Methoden, welche die Umgebung der Metalle in den Verbindungen erfassen (EXAFS, EXELFS), strukturell charakterisiert werden.

Für die Ausführung der Synthesen als Sol-Gel-Prozess sind die notwendigen Parameter zu ermitteln, welche eine genauere Beeinflussung der Sol-Bildung resp. Gelierung erlauben (siehe 4.4).

Die breite Ausnutzung des mehrstufigen Syntheschemas erlaubt im Prinzip Zugang zu ternären oder polynären Nitriden einer grossen Anzahl an Elementen (im Speziellen von Metallen), welche bisher nicht erhalten werden konnten. Es gilt daher abzuklären, ob sich dieser Zugang in voller synthetischer Breite realisieren lässt und welche Limitierungen gegebenenfalls vorhanden sind.

Nebst diesen Aspekten ist auch eine Weiterentwicklung der Experimentalapparatur möglich (siehe 2.4, 2.5), wobei auch eine Ausdehnung auf andere Lösungsmittel denkbar ist.

6.2.2 Carbido-Aluminide

Offen ist die Frage nach den Eigenschaften der gefundenen Verbindungen. Wie andere ternäre oder polynäre Carbide könnten diese Verbindungen aufgrund ihrer Kombinationen von Strukturelementen und Bindungstypen interessante physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, die bestimmt werden sollten.

Auf synthetischer Seite sollte der Einfluss des Fluxes besser verstanden werden, wodurch die Reproduktion vereinfacht und eine Reindarstellung der neuen Phasen ermöglicht würde.

Dies ermöglichte auch eine genauere Bestimmung von eventuellen Dotierungen in den Produkten.

Als Verunreinigungen kommen nicht nur die Fluxbestandteile sondern auch für Metalle typische Verunreinigungen (wie Sauerstoff, Stickstoff u.A.) in Betracht.

Die Flux-Synthesen können selbstverständlich auch für andere Systeme als für Carbido-Aluminide und Carbide herangezogen werden, um sowohl bekannte Phasen in verbesserter Qualität wie auch neue Phasen darzustellen. Die hier synthetisch eingeschlagenen Wege eröffnen neuartige Zugänge zu Carbid- und Nitrid-Phasen, die beachtliches Erweiterungspotential besitzen.

7 Methodisches

7.1 Destillation Ausgangsmetalle

Zur Destillation der Metalle wird das zu destillierende Metall im Handschuhkasten in einen Mo-Tiegel gegeben und dieser mit einem Mo-Netz (Maschenweite: ≈ 0.05 mm) abgedeckt. Dieses hält mitgerissene Partikel im Tiegel zurück. Der Mo-Tiegel wird in ein Edelstahlrohr (Inconel Alloy 600) mit einseitig geschlossenem Boden durch die geflanschte Öffnung eingebracht, ein Edelstahlkühlfinger in das Rohr eingesetzt und mit diesem über den Flansch (CF-Dichtung, Nennweite DN40) verschraubt. Der Kühlfingereinsatz besitzt seitlich einen DN 25 ISO-KF-Flansch über den die gesamte Destillationseinrichtung an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen wird. Nach Evakuierung des Rohres auf $\leq 5 \cdot 10^{-5}$ mbar (Druck fällt während der Destillation bis auf typischerweise $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ mbar ab) wird das Rohr durch einen Widerstandsofen aufgeheizt ($T_{\max} \approx 1050$ °C) und der Kühlfinger mittels Druckluft oder Kühlwasser gekühlt. Über die Temperatur des Ofens sowie der Kühlmitteltemperatur und dem zeitlichen Kühlmittelfluss (welcher ebenfalls einen Einfluss auf die Temperatur des Kühlfingers ausübt) wird die Morphologie des Produktes (Kristallgrösse und Packungsdichte) und damit in gewissem Umfang dessen Reinheit beeinflusst. Die Bedingungen lassen sich jedoch bei grösseren Mengen nicht über die gesamte Destillation konstant halten, da über das kondensierte Material der Wärmefluss zum Kühlmedium stattfindet. Die Destillationseinrichtung wird nach beendeter Reaktion wieder im Handschuhkasten zerlegt.

Für die destillierten Metalle sind jeweils durch wiederholte Destillationen optimierte Bedingungen ermittelt worden (Tabelle 64, Lithium bis Barium). Nebst diesen wurden auch Cu, Ag und Bi destilliert. Aufgrund des tiefen Dampfdruckes nahe der Maximaltemperatur des Destillationsaufbaus destillieren diese selbst bei mehreren Tagen Destillationsdauer nur unvollständig über.

Tabelle 64 Elementspezifische Ofenprofile Destillationen ¹⁾

Element	1. Heizrate [°K/h]	1. Temperatur [°C]	2. Heizrate [°K/h]	Destillationstemperatur [°C]	Haltezeit [h] ²⁾
Li	250	-	-	650	12
K	100	-	-	300	60
Mg	250	-	-	600	18
Ca	100	-	-	750	48
Sr	400	450	25	790	24
Ba	400	650	20	850	3
Ag	300	-	-	1000	36
Bi	300	-	-	900	6

¹⁾ Nach Ende der Haltezeit wird der Ofen ausgeschaltet um auf RT auszukühlen ²⁾ Die angegebenen Haltezeiten stellen Minimalwerte dar

7.2 Synthese in Ampullentechnik

Synthesen unter inerten Bedingungen bei hohen Temperaturen und in Gegenwart reaktiver Schmelzen wurden in geschlossenen Ampullen durchgeführt. Die Ampullen bestehen für tiefere Temperaturen (≤ 1100 °C) und weniger korrosive Inhalte aus Stahl (Werkstoff-Nr.: 1.4435). Bei drastischeren Bedingungen kommen Niob und Tantal als Werkstoffe zum Zug. Die Ampullen werden aus Rohrabschnitten (10 bzw. 17 mm AD, 0.5 bzw. 1 mm WS für Niob und Tantal, bis 20 mm AD für Stahl; typische Abschnittslänge = 30 – 70 mm) in zwei unterschiedlichen Varianten gefertigt. Bei der

konstruktiv einfachsten Variante werden die Enden um etwa 90 ° gegeneinander gedreht zusammengedrückt und vor bzw. nach der Beschickung mit den Edukten unter inerten Bedingungen in einem Lichtbogenofen (Typ Melter MAM-1 Fa. Edmund Bühler GmbH) verschweisst. Es entsteht dabei eine Ampulle in der Form eines gestreckten Tetraeders. Die Ampulle kann so direkt im Ofen erhitzt werden. Bei Verwendung von Niob oder Tantal muss jedoch Schutz gegen atmosphärische Komponenten gewährleistet werden. Die Ampullen werden daher in evakuierten oder mit Argon gefüllten Quarzrohren ($T \leq 1050 \text{ °C}$ im Rohröfen Typ RO 7/75 Fa. Heraeus Instruments GmbH) oder Korundrohren ($T \leq 1700 \text{ °C}$ im Kammerofen Typ HTK 84 oder Vertikalöfen Typ HTRV beide Fa. GERO Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) in den Ofen eingebracht. Da über längerer Reaktionsdauer (Tage bis Wochen) eine vollständig inerte Umgebung der Ampulle auf diese Art nicht gewährleistet werden kann, wird die Ampulle durch zusätzliches Niob oder Tantal als Gettermaterial gegen eindringende Gase geschützt. Die Ampullen können zusätzlich noch in eine weitere Ampulle (Schutzampulle typischerweise aus Stahl) eingeschweisst werden. Dies ermöglicht eine geschlossene Reaktionsumgebung über Wochen bei Temperaturen bis etwa 1350 °C. Bei Temperaturen ab $\approx 1100 \text{ °C}$ ist jedoch eine mechanische Belastung der Schutzampulle aufgrund der drastisch abnehmenden mechanischen Eigenschaften zu vermeiden.

Bei Befüllung mit Materialien welche tiefe Schmelz-/Siede- oder Sublimationstemperaturen besitzen muss aufgrund der starken Erwärmung der Ampulle diese auf einer Länge von etwa 10 mm zugedrückt werden. Die so entstehende Fahne wird anschliessend nochmals auf halber Länge geknickt und die Schweissnaht möglichst schnell gesetzt.

Alternativ zu der tetraedrischen Ampulle kann auch eine zylindrische Ampulle aus den Rohrabschnitten gefertigt werden. Sie besitzt keine sich verjüngenden Querschnitte und erlaubt dadurch die Verwendung wesentlich grösserer Eduktmengen bei gleicher Länge. Da das Aufschweissen des Deckels nach Befüllung wesentlich länger dauert, wobei die Ampulle aufrecht stehen muss, erreicht die Ampulle wesentlich höhere Temperaturen. Unter Verwendung eines die Ampulle umfassenden Kupferblocks kann die beim Schweissen entstehende Wärme abgeführt werden. Dies erlaubt die Befüllung bis wenige Millimeter unter den Deckel.

Als weitere Möglichkeit bietet die zylindrische Ampulle die Aufnahme von Tiegel. So können mit dem Ampullenwerkstoff reagierende Materialien in entsprechenden Tiegeln aus Eduktmaterialien (Fe, Cr, Graphit usw.) eingeführt werden.

Bei Verwendung von Fluxen zur Begünstigung von Kristallwachstum hat sich auch die Verwendung von in die Ampulle eingeschweissten Filternetzen aus Molybdän (Maschenweite: $\approx 0.05 \text{ mm}$) bewährt. Diese werden zwischen zwei Kreisplatten ($AD = \text{Ampulldurchmesser}$) mit Loch eingeklemmt und auf halber Höhe der Ampulle mit dieser verschweisst. Für die Dauer der Reaktion steht die Ampulle aufrecht, d.h. die Schmelze befindet sich in der unteren Hälfte der Ampulle. Da die Schmelzen typischerweise hohe Viskositäten aufweisen, ist eine Schwerkraftfiltration nicht möglich. Die Schmelze wird dementsprechend unmittelbar nach Entnahme der Ampulle aus dem Ofen durch den Filter durch Zentrifugation gedrückt.

7.3 Thermolyse der Nitride und Oxidnitride

Die Thermolysen der Nitride und Oxynitride wurden in einem horizontalen Widerstandsofen (Typ SR 70-250 Fa. GERO Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) in einem Fe- oder Nb-Schiffchen unter wahlweise N_2 - oder Ar-Atmosphäre bei Temperaturen bis max. 1050 °C ausgeführt.

Die Schiffchen werden in einem inneren Schutzrohr in einem eigentlichen Reaktionsrohr mit Flansch (beide aus Quarzglas) untergebracht (Befüllung und Zusammenbau des kompletten Ofeneinschubes im Handschuhkasten). Vor diesem kann ein weiteres Schiffchen mit Gettermaterialien (Sr, Ba, Ti

o.Ä.) vorgelagert werden. Über den FPM-O-Ring-gedichteten Flansch des Quarzrohres sind mittels Swagelok-Verschraubungen Armaturen der Fa. H.Lüdi + Co. AG angebracht. Die Komponenten erlauben das Arbeiten mit hochreinen Gasen. Die über einen Gasverteiler eintretenden, wählbaren Inertgase werden vor dem Einströmen in das Reaktionsrohr durch eine Gasnachreinigungseinheit (Typ OXISORB®-W, Fa. Messer Group GmbH) in den ppb-Bereich von O₂ bzw. H₂O befreit. Das aus dem Reaktionsrohr abströmende Gas wird durch eine ≈ 1.5 m lange Edelstahlrohrspirale (AD 1/8 ") geführt und durch eine Spritzenkanüle an die Atmosphäre abgelassen um eine Rückdiffusion von Luft zu minimieren.

7.4 Diffraktometrie

7.4.1 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden in Transmission (Debye-Scherrer-Geometrie) auf einem STADI P Diffraktometer der Fa. STOE & Cie GmbH, ausgestattet mit einem L-PSD sowie MYTHEN 1K Solid State Detector (Fa. DECTRIS) mit gebogenem Ge(111)-Monochromator (CuK_{α1} = 1.54056 Å) oder auf einem AXS D8 PD Diffraktometer der Fa. Bruker mit PSD-50m Detektor (Bragg-Brentano-Geometrie, CuK_{α1} = 1.54056 Å) in Reflexion gemessen. Transmissionsmessungen wurden in Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Probe gegen Luft falls beständig in Flachbettmethode zwischen Mylarfolie ansonsten in zugeschmolzenen Glaskapillaren der Fa. Hilgenberg in Grössen zwischen 0.1-0.5 mm bei 0.01 mm Wandstärke gemessen. Luftempfindliche Proben wurden auf dem AXS D8 PD Diffraktometer mittels eines verschraubbaren PMMA-Containers gegen Luft geschützt. Im Bedarfsfall wurden die Proben vorab mit Paraffinöl als zusätzlichem Diffusionsschutz überzogen. Die Messung und Auswertung wurde mit den Programmen WinXPOW (Version 1.04 und 3.0.1.13, Fa. STOE & Cie GmbH) und Match! (Version 1.11f, Fa. CRYSTAL IMPACT) ausgeführt.

7.4.2 Einkristalldiffraktometrie

Die Messungen wurden auf einem Diffraktometer der Fa. Siemens AG ausgestattet mit einem AXS smart APEX CCD 1K Flächendetektorsystem der Fa. Bruker ausgeführt (MoK_{α1} = 0.71073 Å). Kristalle von luftbeständigen Materialien wurden entweder mit Paraffinöl, Schliff fett oder Acrylatkleber auf einer Spitze einer abgebrochenen Glaskapillare (Fa. Hilgenberg) mit 0.1 mm Innendurchmesser bei 0.01 mm Wandstärke oder mit Paraffinöl an einem Kaptonträger befestigt. Luftempfindliche Einkristalle wurden im Handschuhkasten mit getrocknetem Paraffinöl oder Schliff fett an der Spitze einer abgebrochenen Glaskapillare angebracht. Anschliessend wurde diese in eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0.3 mm eingebracht und gemeinsam abgeschmolzen, wodurch nebst einem gasdichten Abschluss die innere Kapillare fest mit der Äusseren verbunden wird. Die Kapillare kann so nach Befestigung in einer Halterung in den Goniometerkopf des Diffraktometers eingespannt werden.

Die Messung wurde mit dem Programmen APEX2 v.2011.2-3 (Fa. Bruker) ausgeführt. Die Integration der Einzelaufnahmen wurde mit SAINT, die Analyse der systematischen Auslöschungen mit XPREP, die empirische Absorptionskorrektur mit SADABS (multi-scan Methode) ausgeführt (sämtliche genannten Teilprogramme in APEX2 integriert). Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen wurde mit dem Strukturbestimmungsprogramm Olex2 [238] unter Verwendung verschiedener darin integrierter Algorithmen (siehe jeweils in den Tabellen mit den kristallographischen Daten unter der jeweiligen Struktur) durchgeführt. Für die Strukturbestimmung wurde dabei u.A. ShelXS sowie für die Verfeinerung ShelXL [239] verwendet.

Tabelle 65 Definitionen der Gütefaktoren

Gütefaktor	$R_{\sigma} = \frac{\sum(F_0 - F_c)}{\sum F_0}$
Gewichteter Gütefaktor (k, g = Gewichtungsfaktoren)	$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum(w(F_0^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_0^2)^2}}$
	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (g \cdot P)^2 + k \cdot P}$
Goodness of Fit (n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der Parameter)	$Goof = \sqrt{\frac{\sum(w(F_0^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)}}$
Gütefaktor des Datensatzes	$R_{int} = \frac{\sum F_0^2 - \bar{F}_0^2 }{\sum F_0^2}$
Standardabweichung der Daten	$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum F_0^2}$

7.5 Elektronenmikroskopie

REM-Abbildungen wurden entweder auf einem Gemini 1530 FEG Rasterelektronenmikroskop der Fa. Carl Zeiss AG ausgestattet mit einem EDX-SDD Detektorsystem der Fa. Oxford Instruments plc für EDX-Messungen oder einem Quanta 200 FEG Rasterelektronenmikroskop der Fa. FEI ausgestattet mit einem Pegasus EDX+EBSD Detektorsystem der Fa. EDAX Inc. für EDX-Messungen aufgenommen. Die Proben wurden in Form von feinem Pulver auf ein leitfähiges Klebepad aufgetragen und unter Luftzutritt der Messung zugeführt.

TEM-Abbildungen wurden auf einem Tecnai F30 FEG Transmissionselektronenmikroskop der Fa. FEI Inc. aufgenommen.

Die Proben wurden hierzu ohne mechanische Zerkleinerung mit Diethylether als inertem Dispersionsmittel auf ein mit einer Kohlefolie beschichtetes Kupfernetz aufgetragen und ebenfalls unter Luftzutritt der Messung zugeführt.

7.6 Elementanalytik

Die Gehaltsbestimmung der Elemente in den jeweiligen Proben wurde in Abhängigkeit des zu bestimmenden Elementes und der Beschaffenheit der Probe mit unterschiedlichen Methoden ausgeführt. Die Angabe der bestimmten Werte in den Tabellen erfolgt mittels Farbcode, wobei Elemente mit der gleichen Farbe entsprechend mit derselben Methode gemessen wurden.

Metalle als auch S wurden in der Gruppe um Prof. D. Günther entweder mittels ICP-OES an einem ARCOS ICP-OES Spektrometer der Fa. SPECTRO nach Nassaufschluss in saurem Milieu oder an einem LA-ICP-MS-Spektrometer (Eigenentwicklung) bestimmt. Aufgrund der Komplexität letzterer Methode können keine absoluten Elementgehalte ermittelt werden, sondern nur die Verhältnisse der zu messenden Elemente in der Probe. Voraussetzung ist daher der konstante und bekannte Gehalt zumindest eines Elementes in der Probenmatrix, was typischerweise bei Einkristallen auftritt. Unter gewissen Bedingungen kann der Gehalt direkt gegen einen Standard (NIST 610 Elementstandardkörper) bestimmt werden. Voraussetzung ist aber nebst einem vergleichbaren Gehalt des zu bestimmenden Elementes eine identische Matrix.

Die Methode erlaubt die Aufnahme des Tiefenprofils der Elementverteilung und gibt damit Hinweise auf allfällige Inhomogenitäten innerhalb des Probenkörpers.

Zur Bestimmung der Nichtmetalle Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden tarierte Sn-Kapseln im Handschuhkasten mit der jeweiligen Probe befüllt und in einem CHN-Analysator vom Typ CHN-900 der Fa. LECO gemessen. Schwefel wurde, aufgrund der Notwendigkeit zu seiner vollständigen Messung Aufschlussmittel hinzuzufügen, kurz unter Luftzutritt gehandhabt. Die Bestimmung erfolgte anschliessend in einem CHNS-Analysator vom Typ CHNS-932 der Fa. LECO. Das Detektionslimit der Elemente mit dieser Methode liegt bei Kohlenstoff bzw. Stickstoff bei etwa $\omega = 0.025\%$, Wasserstoff mit etwa $\omega = 0.05\%$ etwas höher. Um den Wassergehalt einer Probe zu bestimmen, wurde das Wasser aus der Probe durch aufheizen aus dieser abgetrennt, aufgefangen und coulometrisch nach Karl Fischer bestimmt. Für die Messung des Cl-Gehalt wurde mit der Methode nach Schöniger aufgeschlossen und anschliessend die Gehaltsbestimmung mittels Ionenchromatographie durchgeführt. Die Arbeiten wurden durch das Laboratorium für Mikroelementaranalyse des Laboratoriums für organische Chemie der ETH Zürich durchgeführt.

Die Sauerstoffbestimmung in Verbindungen mit Metallen, welche stabile Oxide bilden, ist mit der üblichen Verbrennungsanalyse nicht möglich und wurde daher idR. nicht durchgeführt. Ausnahmen bildeten die dargestellten Oxynitride, welche mittels eines ON-Analysators Typ EF-400 der Fa. LECO auf Ihren Sauerstoff- und Stickstoffgehalt vermessen wurden. Die Messung erfolgte in allen Fällen in Graphittiegeln vom Typ 776-247 der Fa. LECO, womit sowohl die Verunreinigungen als auch der Verlauf der Temperaturkurve beim Aufheizen bekannt sind.

Verbindungen des Systems K-V(IV/V)-O-NH_x wurden in Sn-Kapseln mit etwa der vier- bzw. zehnfachen bekannten Gewichtsmenge an reinem Nickel in Pulverform gegeben. Nickel wirkt als sowohl V- als auch C-lösender Flux [223] wobei über einen grossen Zusammensetzungsbereich der Legierungen die Schmelztemperatur herabgesetzt wird. Nickel zeigt dabei die Tendenz Stickstoff mit zunehmender Temperatur abzugeben und generell nur geringe Mengen zu beinhalten [240, 241]. V-Nitride zeigen bereits bei Temperaturen um 1300 °C einen deutlichen N₂-Gleichgewichtsdruck und können thermisch im Vakuum nahezu komplett bei 1650 °C dissoziieren [242]. Die sich bei der Zersetzung der Probe bildenden V-Oxide können bei den Temperaturen des Analysators mit Kohlenstoff vollständig in metallisches Vanadium bzw. Carbid überführt werden. Die einzelnen Spezies sind dabei noch nicht merklich flüchtig und stören daher die Messung nicht weiter. Der Sauerstoff geht zu sämtlichen Messzeitpunkten als CO bzw. CO₂ ab, eine Zersetzung des Metalloxides direkt in die Elemente findet bei den hier analysierten Verbindungen nicht statt. Die Löslichkeit für C in Sn ist bei den Ausgastemperaturen nicht bestimmt worden, jedoch zeigen Messungen ≥ 1550 °C nur sehr geringe Löslichkeiten im Bereich $5 \cdot 10^{-4}$ Atom-% [243]. Die O-Ausgasraten unterhalb des Schmelzpunktes von Nickel sind dementsprechend auf direkten Kontakt mit dem Graphittiegel und Thermolyse zurückzuführen.

Der Vergleich der Messergebnisse mit denen der CHN-Analyse (siehe oben) zeigt, dass die Methode quantitativ gute Resultate liefert, teilweise mit kleinerer Standardabweichung (wenngleich die Probenanzahl für eine genaue Aussage hierzu zu gering war). Typischerweise sind auftretende Abweichungen vom Erwartungswert zwischen den Messmethoden bei der ON-Analyse zu kleineren Werten der Fall.

Der limitierende Parameter für die Genauigkeit als auch Präzision ist hier der Probenaufschluss während der Messung durch zugegebene Fluxe (Ni-Std. Fa. LECO mit bekanntem O- bzw. N-Gehalt), wobei Ungleichmässigkeiten bei Legierungsbildung, lokale Inhomogenität oder nicht aufgeschlossene Probe das Ergebnis deutlich über die Auflösungsgenauigkeit des Analysators (ppm-Bereich) hinaus

verfälschen. Es hat sich daher als zweckmässig erwiesen die Proben vorher zu mörsern und nach dem Schliessen der Sn-Kapseln diese durch Vibration zu mischen.

Die Ausgaskurven variieren hinsichtlich der Ausgasrate als Funktion der Temperatur stark zwischen den Einzelmessungen und näherungsweise identisch vorbereiteten Probenchargen, wobei die Lage der einzelnen Ausgasmaxima von der Probenbereitung abhängen kann (Abbildung 108). Eine klare Unterscheidung zwischen materialbedingter und präparationsabhängiger Ausgasrate kann daher nur im Vergleich unterschiedlich präparierter Proben getroffen werden.

Die in Abbildung 108 wiedergegebenen Messungen an KVART zeigen dies sehr deutlich. Nebst einer initialen O-Abgabe folgt ein breiter Ausgasungsbereich mit mehreren lokalen Maxima. Der Beginn fällt dabei relativ gut mit dem Schmelzpunkt des Ni-Fluxes zusammen (die Lage kann aufgrund der grossen Standardabweichung der Temperaturmessung als Funktion der Analysatorleistung nur ungefähr sein).

Die Schulter bei der initialen O-Ausgasung in Abbildung 108 Messung 3 könnte auf eine Probeninhomogenität hinweisen. Ein Vergleich mit den anderen Messungen zeigt aber keinen Hinweis darauf (keine erkennbare Asymmetrie der Signale), daher wird eine ungleichmässige Zersetzung der Probe angenommen.

Stickstoff wird ebenfalls in zwei nahe aufeinander folgenden Zersetzungsschritten, gefolgt von einer bereits flach abfallenden Kurve abgegeben (Abbildung 109). Dies ist bei sämtlichen Zersetzungen der Fall, was sich aufgrund der Temperatur (950-1000 °C bzw. 1100-1150 °C; beide unterhalb des Schmelzpunktes von Ni) mit einer rein thermischen Zersetzung erklären lässt. Der breite Ausgasungsbereich von Sauerstoff weist auf den Abbau von verschiedenen Oxiden unterschiedlicher thermodynamischer Stabilität hin, wobei bei Stickstoff die flach abfallende Kurve den Austausch von Stickstoff in der Schmelze durch Kohlenstoff und/oder die temperaturabhängige Löslichkeit des Stickstoffs im Flux wiedergibt.

Das beim O-Signal langanhaltende Abfallen der Ausgasrate gegen Ende der Messung bei etwa vierfacher Gewichtsmenge an Nickel ist ein Hinweis auf zu wenig Flux und damit bei hohen Carbidgehalten limitierte Diffusion durch erhöhte Viskosität oder feste Probenanteile im Flux sein kann. Die Proben mit höheren Gewichtsteilen Nickel zeigen im Gegensatz dazu scharf abfallende Ausgasraten welche schnell gegen Null konvergieren.

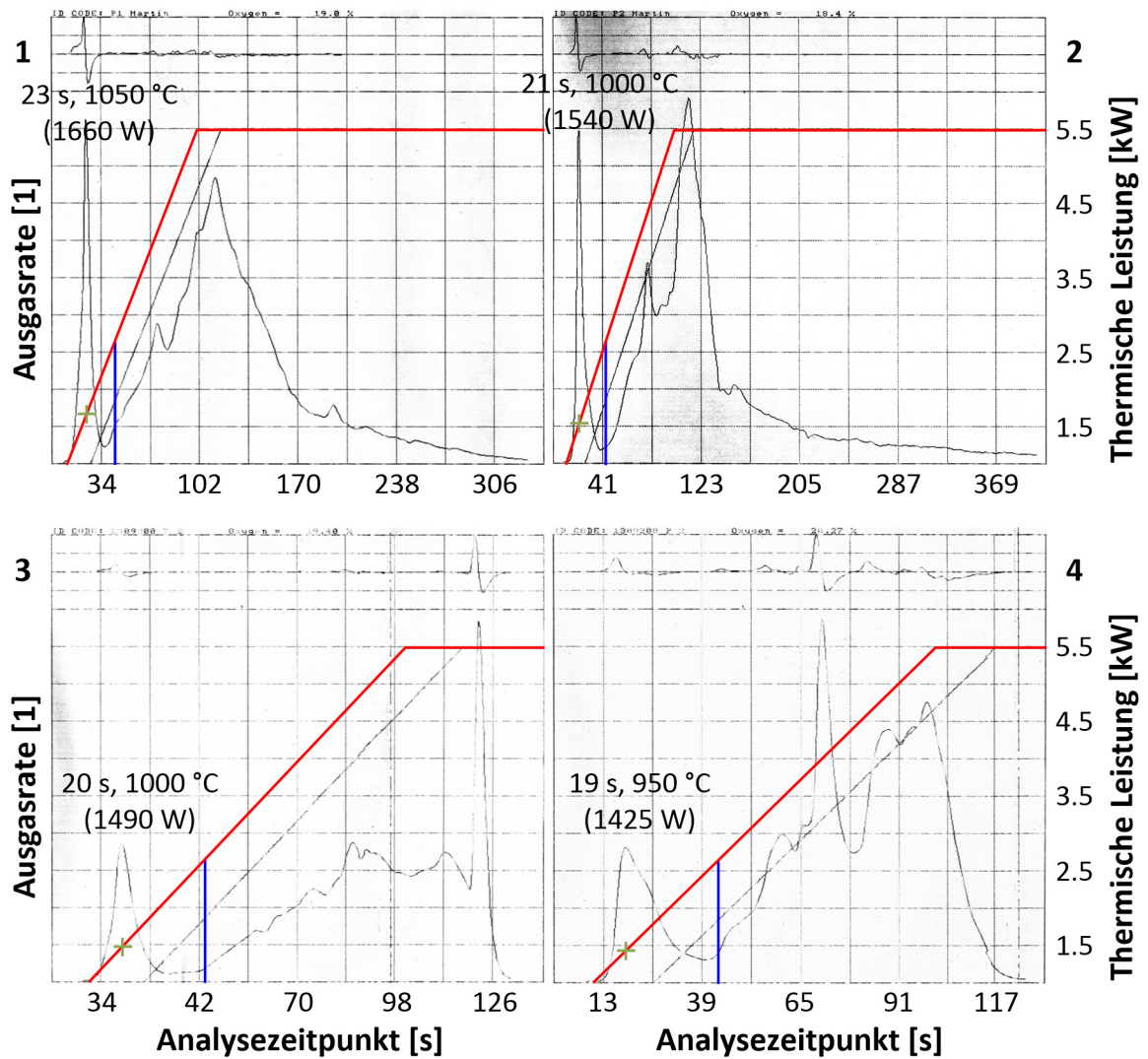


Abbildung 108 O-Ausgasraten ON-Analyse KVART

Die Kurven sind jeweils gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links der einzelnen Graphen sind die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung. Die blaue Gerade gibt den Schmelzpunkt von Nickel wieder. Die Messungen 1/2 sind mit etwa der vierfachen, 3/4 mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge an Ni zu Probe ausgeführt worden. Oberhalb der Messkurve ist die erste Ableitung aufgetragen.

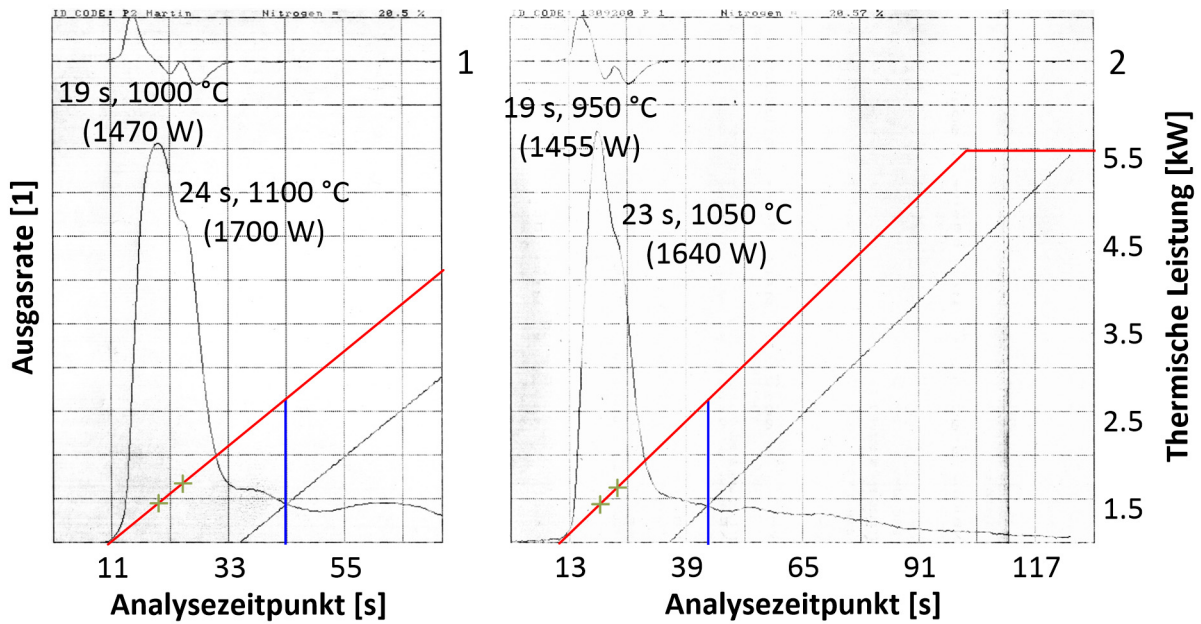


Abbildung 109 N-Ausgasraten ON-Analyse KVART

Die Kurven sind jeweils gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links der einzelnen Graphen sind die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung. Oberhalb der Messkurve ist die erste Ableitung aufgetragen. Die blaue Gerade gibt den Schmelzpunkt von Nickel an.

Die Messung 1 ist mit etwa der vierfachen, die Messung 2 mit der zehnfachen Gewichtsmenge an Ni gegenüber Probe durchgeführt worden.

Die thermolysierten Proben zeigen je nach der Temperatur der Thermolyse ein unterschiedliches Verhalten bei deren weiterer Zersetzung.

Die Sauerstoffabgaberate ist bei den Thermolysen, welche bei Temperaturen ≤ 225 °C durchgeführt wurden, im fluxfreien Bereich identisch hinsichtlich der Thermolysetemperatur und näherungsweise der Ausgasungsrate (Abbildung 110). Der Kurvenverlauf im Ni-flüssigen Bereich verläuft mit mehreren Maxima, deren Intensität stark variiert. Die O-Umgebung scheint sich daher über die Thermolyse in diesem Temperaturbereich nicht wesentlich zu verändern.

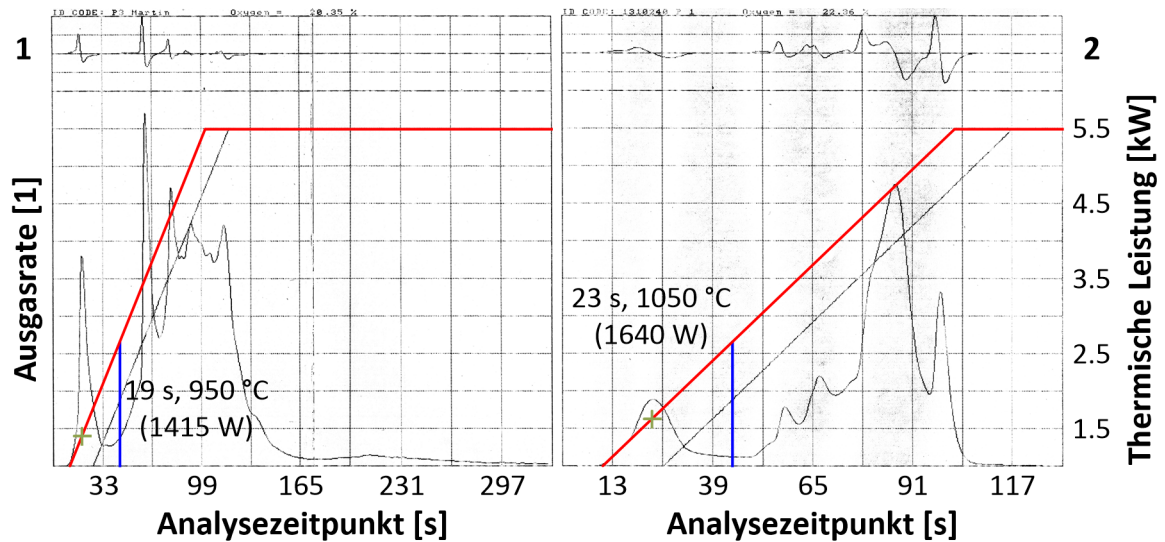


Abbildung 110 O-Ausgaskurven von KVA150 (1) und KVA225 (2)

Die Kurven sind jeweils gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links der einzelnen Graphen sind die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung. Oberhalb der Messkurve ist die erste Ableitung aufgetragen. Die blaue Gerade gibt den Schmelzpunkt von Nickel an.

Die ermittelten Werte zeigen keine Abweichungen im Vergleich zu den Ausgaskurven von KVART (Abbildung 108).

Das Thermolyseprodukt bei 550 °C zeigt dagegen einen deutlich abweichenden Zersetzungsverlauf (Abbildung 111). Die Kurve besitzt im fluxfreien Bereich zwei Maxima, welche von zwei unterschiedlichen Sauerstoffspezies verursacht werden. Aufgrund der Amorphizität des Materials (4.2.2.6) ist unklar, ob es sich um mehr als eine Verbindung handelt.

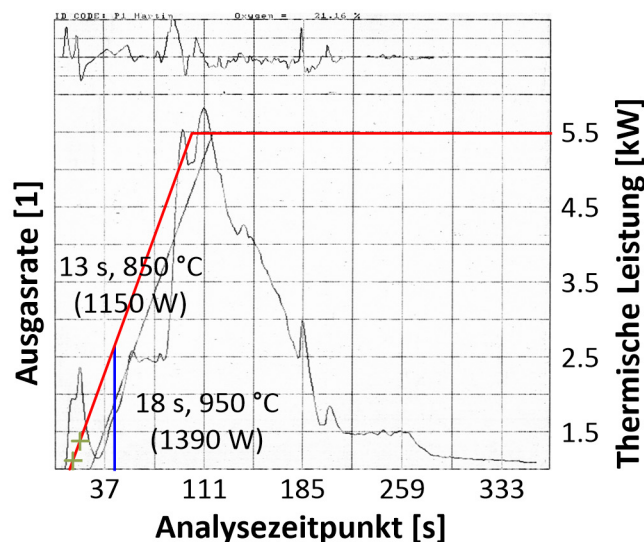


Abbildung 111 O-Ausgaskurve von KVA5503

Die Kurve ist gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links des Graphen ist die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die

Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung.

Im fluxfreien Bereich finden sich zwei Maxima der O-Abgabe, welche chemisch unterschiedliche Sauerstoffspezies andeuten. Die blaue Kurve, welche den Schmelzpunkt von Nickel anzeigt, dürfte hinsichtlich Ihrer Lage leicht überschätzt worden sein.

Die Stickstoffmaxima bis zum Schmelzpunkt des Ni, welche bei dem Stammmaterial KVART von ähnlicher Intensität und einander überlappend auftreten (Abbildung 109), sind bei KVA225 (Abbildung 112) deutlich unterschiedlich hinsichtlich der Intensität und treten bei tieferer (1. Maxima) bzw. höherer (2. Maxima) Temperatur auf. Die unterschiedliche Intensität weist auf einen Abbau der ersten Stickstoffspezies in der Verbindung als Folge der Thermolyse hin, wobei aber die abweichenden Lagen auch auf grundlegende Änderungen im Sinne einer vom Startmaterial hinsichtlich seiner Struktur anders aufgebauten Materials hinweisen. Die im Flüssigbereich des Ni vorhandenen Maxima weisen auf thermodynamisch stabilere (Oxy-)Nitride hin. Die hohe Heizrate lässt vermuten, dass es sich um nicht-restrukturierte Abbauprodukte von KVA225 handelt, da solche Prozesse (etwa Kristallisation) typischerweise mehr Zeit benötigen.

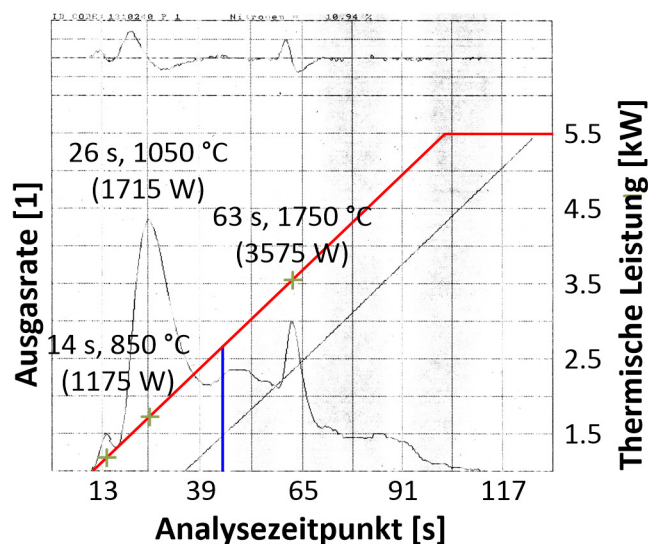


Abbildung 112 N-Ausgasrate ON-Analyse KVA225

Die Kurve ist gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links des Graphen ist die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung.

Die blaue Kurve, welche den Schmelzpunkt von Nickel anzeigt, dürfte hinsichtlich Ihrer Lage leicht überschätzt worden sein.

KVA5503 ist nur noch schwierig zu zersetzen (Abbildung 113), wodurch der quantitativen Messung ein grosser Fehler anhaftete. Dazu dürfte die generell als eher zu wenig gefundene Menge an Nickel Zusatz (etwa vierfache Gewichtsmenge der Probe) beigetragen haben.

Im Bereich vor dem Schmelzen des Nickels finden sich die beiden bereits bei KVA225 vorhandenen Maxima, zusätzlich findet sich kurz vor dem Schmelzen des Nickels ein weiteres, verbreitertes Maximum. Aufgrund der Verschiebung der Raten zu höheren Temperaturen bei gleicher Lage gegenüber den bei tiefer Temperatur thermolysierten Materialien und der deutlich geringeren absoluten Menge an Stickstoff in der Probe, kann auf einen Abbau der zu Beginn vorhandenen N-Umgebungen geschlossen werden. Parallel dazu findet aber die Bildung einer neuen Umgebung statt,

was sich aus dem N-Ratemaximum bei $\approx 1750\text{-}1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt. Das Startmaterial zeigt damit nebst einer Zersetzung eine Restrukturierung. Da diese auch vor der beginnenden Bildung von VN (siehe 4.2.2.7) stattfindet, handelt es sich nicht um eine der Phasenseparation zugehörigen Reaktion, sondern eine Umlagerung innerhalb des amorphen Materials selbst.

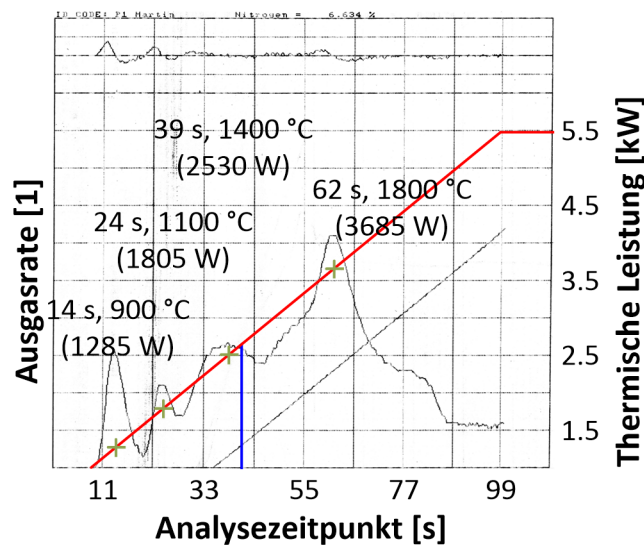


Abbildung 113 N-Ausgaskurve von KVA5503

Die Kurve ist gegen den Messzeitpunkt aufgetragen, wobei die rote Kurve das Leistungsprofil des Analysators wiedergibt. Die Ordinaten links des Graphen ist die Ausgasrate, rechts die Analysatorleistung. Die angegebenen Werte sind graphisch entnommen und die Temperatur aus dem Temperatur-Leistungsprofil abgeschätzt. Die Analysatorleistung als auch die Zeit sind genau bekannt, das Temperatur-Leistungsprofil besitzt eine grosse Standardabweichung. Die blaue Kurve, welche den Schmelzpunkt von Nickel anzeigt, dürfte hinsichtlich Ihrer Lage leicht überschätzt worden sein.

7.7 Thermoanalyse

Die verwendeten Geräte stammen alle von der Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH. Einfache DTA-Messungen wurden an einem DTA-Instrument vom Typ DSC404/3/E unter dynamischer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Kombinierte DTA-TG bzw. TG-MS-Messungen wurden auf einer Thermowaage vom Typ STA409 C/7/F bei Bedarf in Kombination mit einem Massenspektrometer vom Typ QMS 422 der Fa. Pfeiffer Vacuum Technology AG. Der Gesamtaufbau stellt eine Eigenentwicklung dar. Die Instrumente besitzen jeweils freistehende stabförmige Keramikhalterungen mit eingelassenem Thermoelement, auf welchen die Tiegel aufgesteckt werden. Die Proben werden jeweils in inertem Tiegel aus typischerweise Aluminiumoxid, Niob oder Tantal vorgelegt. Um luftempfindliche Proben in die Instrumente einbringen zu können, werden die Tiegel mit losen Deckeln, welche eine Bohrung zum Ausgasen besitzen, abgedeckt. Stark empfindliche Proben können dennoch während der kurzen Exposition des Tiegels mit atmosphärischen Gasen reagieren. Um dies zu vermeiden muss der Tiegel unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in die Geräte eingebracht und sofort evakuiert werden.

Bei der Verwendung von Niob bzw. Tantal als Tiegelmaterial für die thermische Charakterisation von Nitriden müssen die Tiegel vor der eigentlichen Verwendung mindestens einmalig ohne Beschickung in einer Stickstoffatmosphäre im Gerät dem Temperaturprogramm unterworfen werden, da Niob und Tantal eine temperaturabhängige Sättigung mit Stickstoff erfahren. Gerade bei thermogravimetrischen Messungen führt dies aufgrund der grossen Tiegelmasse gegenüber der Probe zu Fehlern in den Messkurven.

Reaktionen zur Nitridbildung in den ternären Systemen Sr/Ba-Fe/Cr-N wurden aufgrund der Reaktivität der eingesetzten Subnitride in Tiegeln aus reinem Eisen bzw. Chrom ebenfalls nach Sättigung dieser mit Stickstoff durchgeführt. Die Verwendung von Tiegeln aus Eduktmaterialien bietet nebst Produkten die praktisch frei von Verunreinigung sind die Sicherheit, dass sämtliche beobachteten Reaktionen ausschliesslich in dem zu untersuchendem System stattfinden.

Die Messung der kombinierten DTA-TG bzw. TG-MS müssen apparativ bedingt in separaten Durchgängen durchgeführt werden. Grund ist die abnehmende Empfindlichkeit des Massenspektrometers bei Gasdrücken im und oberhalb des Knudsenströmungsbereichs. Eine DTA-Messung ist mit freistehenden Tiegeln jedoch im Hochvakuum nur sehr eingeschränkt möglich, da der Wärmeübertrag vom Ofen auf die Tiegel dann nur durch Wärmestrahlung stattfindet. Gerade bei tiefen Temperaturen kommt es dann zu einem Pendeln der Regelung, welche sich dann im Schwingen der Messkurve teils sehr stark bemerkbar macht.

Bei TG-MS-Messungen muss der Probenraum nach Einbringung der Probe typischerweise 8 – 12 h evakuiert werden bis das gewünschte Endvakuum erreicht ist. Dies kann aufgrund Ausgasens der Probe bei Raumtemperatur im Hochvakuum zu einer Abweichung des effektiven Massenverlustes und der abgehenden Spezies bei tiefen Temperaturen führen.

Die Messungen und Auswertungen wurde mit der gerätespezifischen Software NETZSCH Proteus – Thermal Analysis (Version 4.8.0) ausgeführt. Das Massenspektrometer arbeitet mit eigener Software (BALZERS QUADSTAR, Version 7.0, Fa. Pfeiffer Vacuum Technology AG), die Daten werden anschliessend in die Messung integriert.

7.8 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf den folgenden Geräten aufgenommen:

Perkin-Elmer-Spectrum 2000 FT-IR-Raman – Spektrometer mit KBr Strahlteiler, Feststoffe in ATR – Probentechnik vermessen ($5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, Auflösung 4 cm^{-1} , Integration über 11 Messungen).

Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit CsI-Optik, inerte Transmissionsmessung unter N_2 -Atmosphäre von Feststoff eingebettet in CsI-Presslingen in Gaszelle mit KBr-Fenstern ($5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, Auflösung 4 cm^{-1} , Integration über 16 Messungen).

Bruker VERTEX 70 FTIR Spektrometer mit Mylar-Optik und DTGS-Detektor, Transmissionsmessung von Feststoff eingebettet in mit PARAFILM® M (Fa. Pechiney Plastic Packaging) beschichteten CsI-Presslingen ($600 - 60 \text{ cm}^{-1}$, Auflösung 4 cm^{-1} , Integration über 16 Messungen).

Bruker VERTEX 70 FTIR Spektrometer mit KBr-Optik und DLaTGS-Detektor, Messung in diffuser Reflexion (DRIFTS-Methode) von festen Proben im Gemisch mit CsI ($4000 - 580 \text{ cm}^{-1}$, Auflösung 4 cm^{-1} , Integration über 250 Messungen bei 2.5 kHz Messrate). Messungen an luftempfindlichen Materialien wurden in einer Reaktionszelle (Typ: Praying Mantis HVC-DRP-4, Fa. HARRICK Scientific) mit DRIFTS-Messaufbau bei Raumtemperatur ausgeführt.

Die erhaltenen Spektren wurden von Referenzspektren abgezogen und bei Anwendung der ATR-Methode zusätzlich basislinienkorrigiert zur Kompensation der wellenlängenabhängigen Extinktion.

Die DRIFTS-Methode erlaubt die Messung an Proben, welche aufgrund Ihrer starken Absorption nicht durchleuchtet (Transmission) oder aber in Totalreflexion (ATR) geführt werden können. Versuche mit den amorphen Amidnitriden von Cobalt (siehe 4.2.1) und Oxoamidimiden bzw. Oxoimidnitriden von Vanadium (siehe 4.2.2) mit diesen Methoden ergaben keine auswertbaren Spektren.

Der Messbereich mit DRIFTS-Methode mit Reaktionszelle ist aufgrund der starken Intensitätsverluste des Messaufbaus und der abnehmenden Intensität zu kleineren Wellenzahlen hin auf den Bereich des MIR beschränkt. Die gemessenen Intensitäten sind gegenüber anderen IR-Methoden (ähnlich Reflexionsinfrarotspektroskopie) mit einem weiteren grossen Nachteil behaftet, da die gemessene Intensität von den Oberflächeneigenschaften der Probe (deren Rauheit relativ zur Wellenlänge und der Anzahl an Streuzentren) abhängig ist. Die Spektren können daher selbst bei guter Reproduzierbarkeit nicht exakt quantitativ auf die gemessene Intensität hin ausgewertet werden. Bei stark absorbierenden Proben kann zusätzlich durch Verteilung des zu messenden Materials in einem nicht-absorbierenden Medium die Absorption herabgesetzt werden. Dabei ist zu beachten, dass gegenüber dem reinen nicht-absorbierenden Medium die Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich mit zunehmendem Gehalt an zu messendem Material zunimmt. Daraus folgt, dass die gemessenen Spektren nicht um den Spektrometeruntergrund korrigiert werden können bzw. die Korrektur typischerweise gegenüber der Basislinie des Spektrums negative Absorbanz etwa im Bereich von atmosphärischen Komponenten verursacht. Durch Manipulation am Spektrometer ändert sich lokal ebenfalls die Menge an Wasser und CO₂ in der Umgebung, wobei sich die KBr-Fenster der Reaktionszelle ebenfalls nach der Befüllung im Handschuhkasten beginnen mit Wasser zu sättigen. Um die Bedingungen zu vereinheitlichen und im Bereich des „Wassersacks“ bei $\approx 3250 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ und der CO₂-Banden bei dennoch einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Zelle nur während der Messung Luft exponiert und ansonsten im Handschuhkasten gelagert. Dies sorgt dafür, dass die Absorbanz der entsprechenden Bande lediglich negativ ausfällt. Um denselben Effekt bei CO₂ zu erhalten, wurde jeweils nach Einbau der Zelle die Messung erst mit einer Verzögerung von etwa 15 Minuten gemessen, wobei abgewartet wurde, bis die Intensität der Bande gegen Null abgenommen hatte. Vermeidung dieser von der Basislinie abweichenden Absorbanzen ist daher nur unter Ausschluss von Luftzutritt zum gesamten Strahlengang möglich, lies sich jedoch apparativ nicht bewerkstelligen. Da die Lage und Form bzw. Verlauf der atmosphärischen Banden bekannt ist und die Werte lediglich negativ sind, können dennoch aufgrund Abweichungen davon die Spektren auch in diesen Bereichen interpretiert werden.

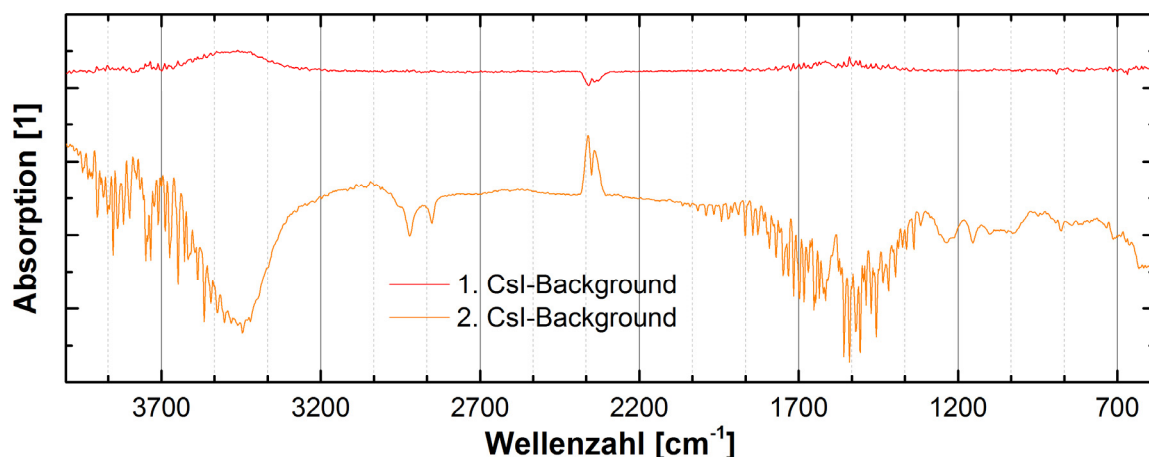


Abbildung 114 IR-Hintergrundspektren der Reaktionszelle in DRIFTS-Methode

Deutlich erkennbar ist im 1. Hintergrund die Zunahme des Wassersacks und Abnahme der CO₂-Bande zu erkennen. Nach erneutem Befüllen mit einer Csl-Referenz im Handschuhkasten und direktem Messen ohne Abwarten haben sich die Fenster noch nicht gesättigt (negativer Wassersack), dafür aber findet sich deutlich mehr gasförmiges Wasser und CO₂ in der Umgebung der Zelle.

7.9 Magnetometrie

Die magnetischen Eigenschaften wurden auf einem MPMS-S5 SQUID der Fa. Quantum Design bestimmt. Luftempfindliche Materialien wurden für die Messung in Form von Presslingen, kompakten Fragmenten oder bei ausreichender Grösse als Einkristalle im Handschuhkasten in ein gasdicht verschliessbares Quarzröhrchen eingebracht. Bei paramagnetischen Materialien wurde die Messung einerseits bei zwei unterschiedlichen Feldstärken gemessen um feldstärkenabhängige Anteile zu bestimmen und andererseits mit und ohne Feld abgekühlt um eventuelle magnetische Ordnung zu beobachten. Bei den KVART-basierten Verbindungen (siehe 4.2.2) wurde aufgrund der fehlenden Stöchiometrie der Verbindungen der gemessene Vanadiumgehalt für die Berechnungen herangezogen. Die Messungen wurden mittels nichtlinearem Fit sowohl über den ganzen gemessenen Temperaturbereich (2 – 300 °K) als auch nur in der Hochtemperaturapproximation (\approx 200 – 300 °K) zur Bestimmung der magnetischen Konstanten des Materials in OriginPro (Version 9.0.0G (64bit) SR2, Fa. OriginLab Corporation) ausgewertet.

7.10 Photoelektronenspektroskopie

Die Proben wurden in der Gruppe um Prof. A. Züttel (EMPA) durch Dr. A. Borgschulte an einem Röntgenphotoelektronenspektrometer in Eigenentwicklung gemessen. Das Gerät eignet sich besonders für nichtleitende Proben (paralleler Beschuss der Probe durch Elektronen bekannter Energie), die Auflösung ist jedoch gegenüber anderen Spektrometern geringer.

Die Proben können direkt von einem an das Spektrometer angeschlossenen Handschuhkasten nach erfolgter Präparation unter inerten Bedingungen in das Spektrometer eingebracht werden. Vor der Messung kann die Oberfläche der Probe im Bereich einiger Nanometer durch Sputtern abgetragen werden. Abgehende Gase werden parallel mit einem Massenspektrometer verfolgt.

Die gemessenen Intensitäten wurden unter vorangehender Annahme der Anzahl unterschiedlicher Umgebungen mittels Voigt-Profilen unter der gemessenen Kurve ohne Einschränkungen angepasst.

7.11 Elektrochemie

Die elektrochemische Charakterisation wurde in Zweielektrodenzellen (Eigenentwicklung) durchgeführt [244]. Die eigentliche Messeinrichtung ist ein BAT-SMALL Batteriezyklierer der Fa. Astrol Electronic AG mit dem dazugehörigen Messsoftware-Paket CCCC. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm Comparis (Eigenentwicklung von Dr. A. Piotto, Version 4.92 A). Die Referenz- und Gegenelektrode sind zusammengefasst in Form einer Lithiumscheibe, welche gegenüber der Arbeitselektrode überdimensioniert ist. Die Arbeitselektrode wird als Gemisch des zu charakterisierenden Stoffes mit SuperP und teilweise Graphit sowie PVDF als Binder auf einem Ti-Stromsammelner ausgeführt. Die einzelnen Komponenten werden zu einer möglichst homogenen Elektrodenmasse im Mörser in Gegenwart eines gegenüber dem Aktivmaterial inerten Lösungsmittels für PVDF gemischt und die Dispersion auf Ti-Stromsammelner aufgetragen. Diese wurden zusammen mit CellGuard-Folie und teilweise mit Silica-Vlies als Separatoren und Elektrolytspeicher mit 400 µl Elektrolyt (Typ Selectilyte LP30, Fa. Merck KGaA) versetzt mit der kombinierten Gegenelektrode in die Zelle eingebaut. Für die Charakterisierung eines Materials wurden mit Elektrodenmaterial derselben Charge mehrere Zellen mit unterschiedlichen Messungen aufgebaut.

Die elektrochemische Charakterisierung umfasste typischerweise nebst Cyclovoltametrie galvanostatische Messungen sowohl im kathodischen als auch anodischen Bereich für Lithiumionenakkumulatoren. Diese Bereiche sind nicht klar definiert, da es sich um anwendungsorientierte Potentialbereiche handelt. Typischerweise sind jedoch EMK-Werte von Materialien unterhalb 1.5 V gegen Lithium anodische, oberhalb etwa 2.5 V kathodische Elektrodenmaterialien.

7.12 ESR-Spektroskopie

ESR-Spektroskopie wurde in der Gruppe um Prof. W. Koppenol durch Dr. R. Kissner an einem EMX X-Band ESR Spektrometer der Fa. Bruker ausgeführt. Die Probe wurde in Form eines Presslings (2.5 mm Durchmesser, ≈ 1.5 mm Höhe) oder kompakten Fragments ähnlichen Ausmasses unter Argon in einem Quarzröhrchen mit etwa 3 mm Innendurchmesser der Messung zugeführt. Es wurden vorab Messungen über den gesamten Feldstärkebereich bei Raumtemperatur durchgeführt um die Signalstärke und –lage zu ermitteln. Der Messbereich wurde anschliessend auf das gefundene Signal eingengt und über etwa 20 Messdurchläufe integriert. Bei Abwesenheit eines Signals oder starker Verbreiterung wurde eine weitere Messung bei 110 °K durchgeführt.

Anschliessend wurde unter gleichen Bedingungen eine Referenzmessung ohne Probe durchgeführt um Einflüsse der Kavität zu eliminieren. Proben mit hohem dielektrischem Moment verursachen dabei eine generelle Signalabschwächung über den gesamten Frequenzbereich, wodurch eine direkte Subtraktion aufgrund unbekannter Skalierung der Intensität nicht mehr möglich ist. Die Referenzmessung kann dann lediglich zum qualitativen Vergleich herangezogen werden.

7.13 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen wurde in der Gruppe um Prof. B. Batlogg (ETHZ) durch J. Kanter an einem PPMS 9 der Fa. Quantum Design bestimmt. Für die Präparation der Kristalle zur Messung wurden diese auf einer Messplatine (Eigenentwicklung) mit UV-härtendem Klebstoff Loctite 3494 der Fa. Henkel AG & Co. KGaA im Handschuhkasten fixiert. Die Kristalle wurden anschliessend mittels FIB an den gewünschten Kontaktstellen geätzt und ein Pt/C-Gemisch als Leiterbahn durch den Ionenstrahl auf der Oberfläche aufgetragen. Der Kristall wurde unmittelbar nach der Entnahme aus dem Mikroskop mit demselben Klebstoff überzogen, um weiteren Zutritt atmosphärischer Gase zu

minimieren.

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes sind sowohl Kenntnis von den Dimensionen als auch der genaue Geometrie notwendig.

Die Messung funktionierte nur in einem gewissen Temperaturbereich, da der angewandte Klebstoff eine starke thermische Ausdehnung erfuhr und die Kontakte dadurch getrennt wurden.

7.14 Theoretische Untersuchungsmethoden

Die Berechnung der Bandstrukturen und der ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) für die beschriebenen Verbindungen wurde durch Dr. E. Cuervo-Reyes ausgeführt.

Die Bandstrukturen wurden in der DFT-Näherung mittels CASTEP und Dmol3 eingebettet in Materials Studio 7.0 (Fa. Accelrys Software, Inc.) sowie dem TB-LMTO-ASA-Programm (Version 47) des Max-Planck-Institutes FKF in Stuttgart berechnet. Dies erlaubte eine Überprüfung, ob Artefakte durch die Benutzung einzelner, spezieller Verfahren, durch Wahl der Basissätze bzw. durch die Näherungen der DFT-Methode entstehen.

Darstellungen der nach der Energie aufgelösten Zustände (Bänder und Zustandsdichte) wurden aus Berechnungen durch Dmol3 mittels POB-Funktional für metallische Verbindungen bestimmt. Bei Halb- bzw. Nichtleitern wird statt eines DFT-Ansatzes die Berechnung mit B3LYP-Funktional ausgeführt. Grund für die Verwendung unterschiedlicher Funktionale als Funktion des Materials ist die unterschiedliche Behandlung der Elektronenkorrelation durch die Funktionale, welche zu voneinander abweichenden Werten für die Bandlücke führen, wodurch bei Vorliegen einer kleinen Bandlücke die Berechnung ein Metametal statt eines Halbleiters ergibt. Der Ansatz des B3LYP-Funktionales ist aufgrund des wesentlich höheren Rechenaufwandes in der Systemgröße limitiert. Die Darstellungen der Realraumgrößen (Elektronendichte und ELF) werden aus den TB-LMTO-ASA-Berechnungen bestimmt.

Den farbcodierte ELF-Darstellungen wurde die Elektronendichte durch proportional zur Abnahme der Elektronendichte zunehmender Anzahl an schwarzen Pixeln pro Flächeneinheit bei Unterschreiten des Schwellenwertes von $5 \cdot 10^{-3} \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (typischer Wert für metallische Allotrope der Hauptgruppenelemente) unterlegt. Für die Darstellung der kombinierten ELF-ED-Darstellungen basierend auf den TB-LMTO-ASA-Berechnungen wurde ein eigenentwickeltes Programm verwendet.

8 Anhang

8.1 Aluminiumiodid - $\text{AlI}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

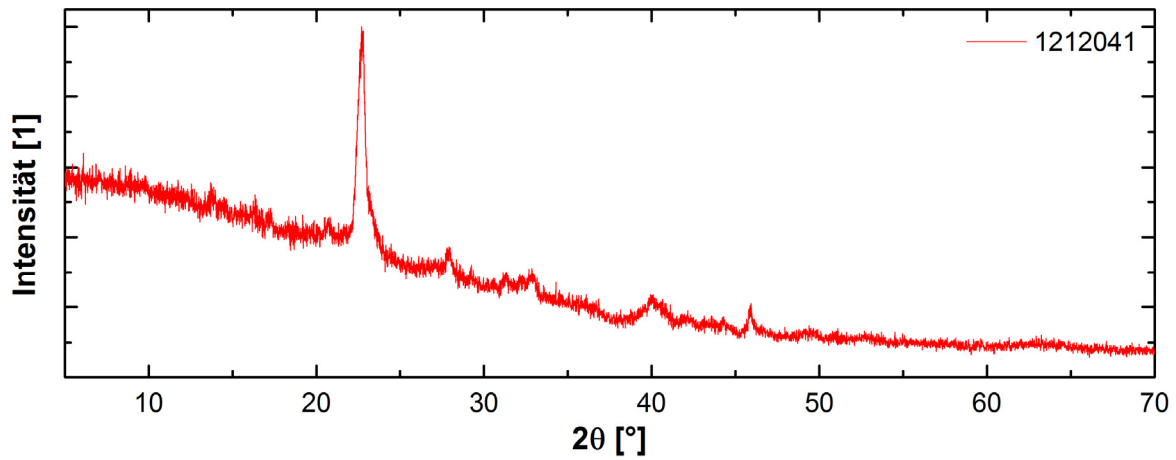


Abbildung 115 Diffraktogramm von $\text{AlI}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (1212041)

Deutlich erkennbar sind die verbreiterten Reflexe bzw. Reflexüberlagerungen, vermutlich aufgrund der Abgabe von gasförmigem Ammoniak bei tiefer Temperatur.

8.2 Acetylacetonate - Eisen(III)-acetylacetonat - $\text{Fe}(\text{Acac})_3$

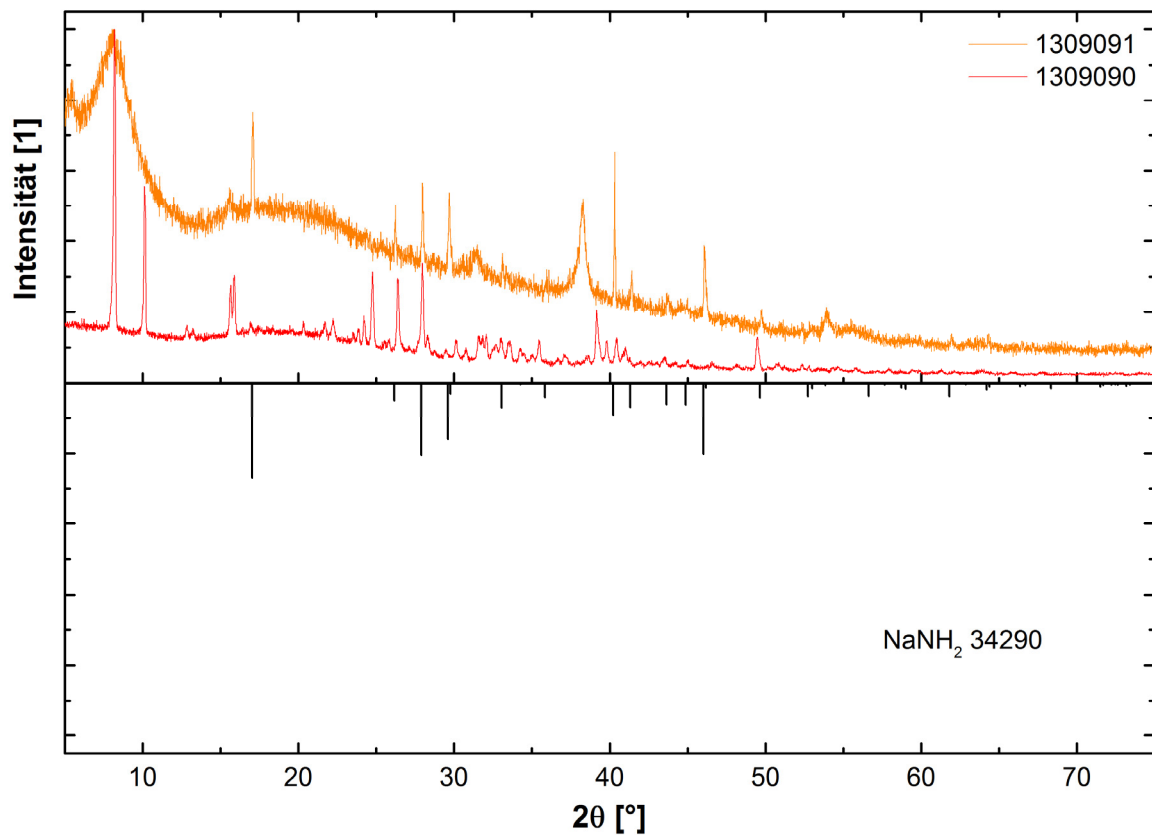


Abbildung 116 Diffraktogramme des aus flüssigem Ammoniak erhaltenen Gemenges von $\text{KAcac} \cdot y\text{NH}_3$ mit NaNH_2 (1309091) im Vergleich mit umkristallisiertem $\text{KAcac} \cdot y\text{NH}_3$ (1309090). Deutlich erkennbar ist die Amorphisation des Acetylacetonates in Gegenwart von NaNH_2 .

8.3 Charakterisation KANCO

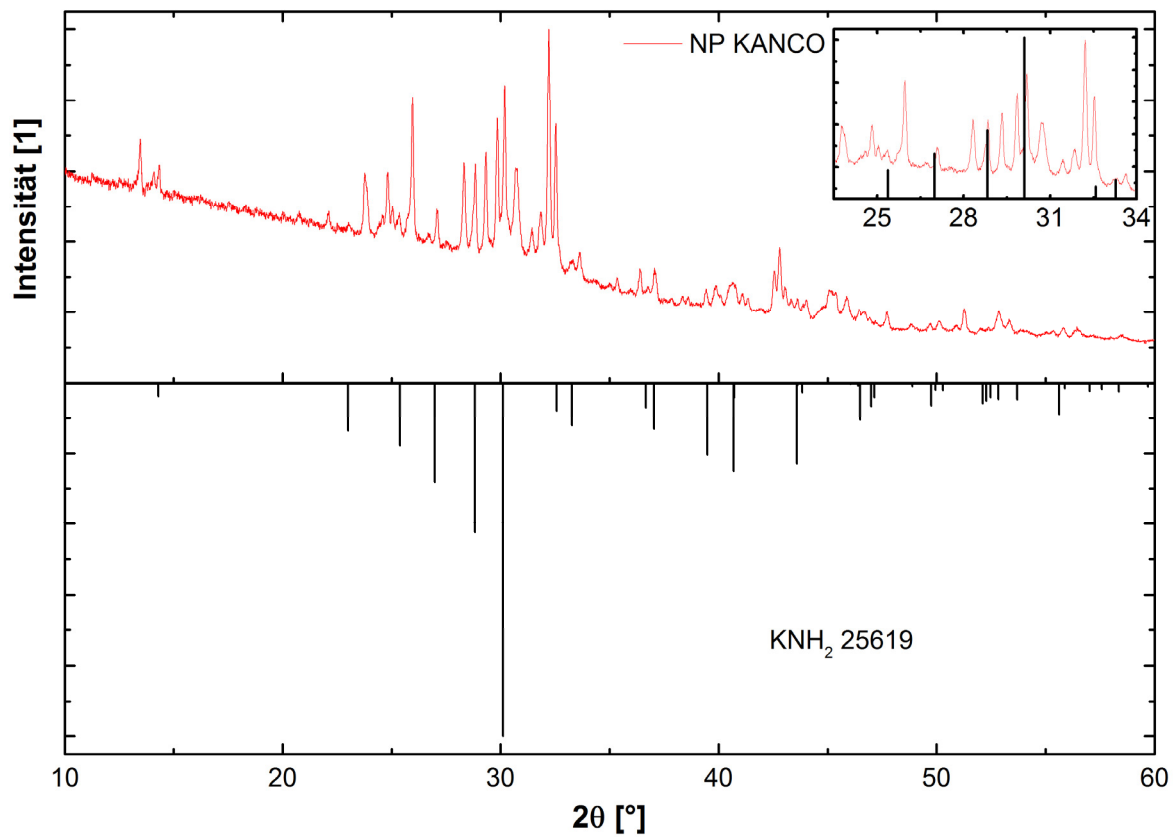


Abbildung 117 Diffraktogramm des Nebenproduktes der KANCO-Synthese

Die gemessenen Reflexlagen liessen sich nur teilweise bekannten kristallinen Verbindungen zuordnen. Die Vergrößerung zeigt den Bereich zwischen $23.5 \leq 2\theta \leq 34^\circ$.

8.4 Charakterisation KVART

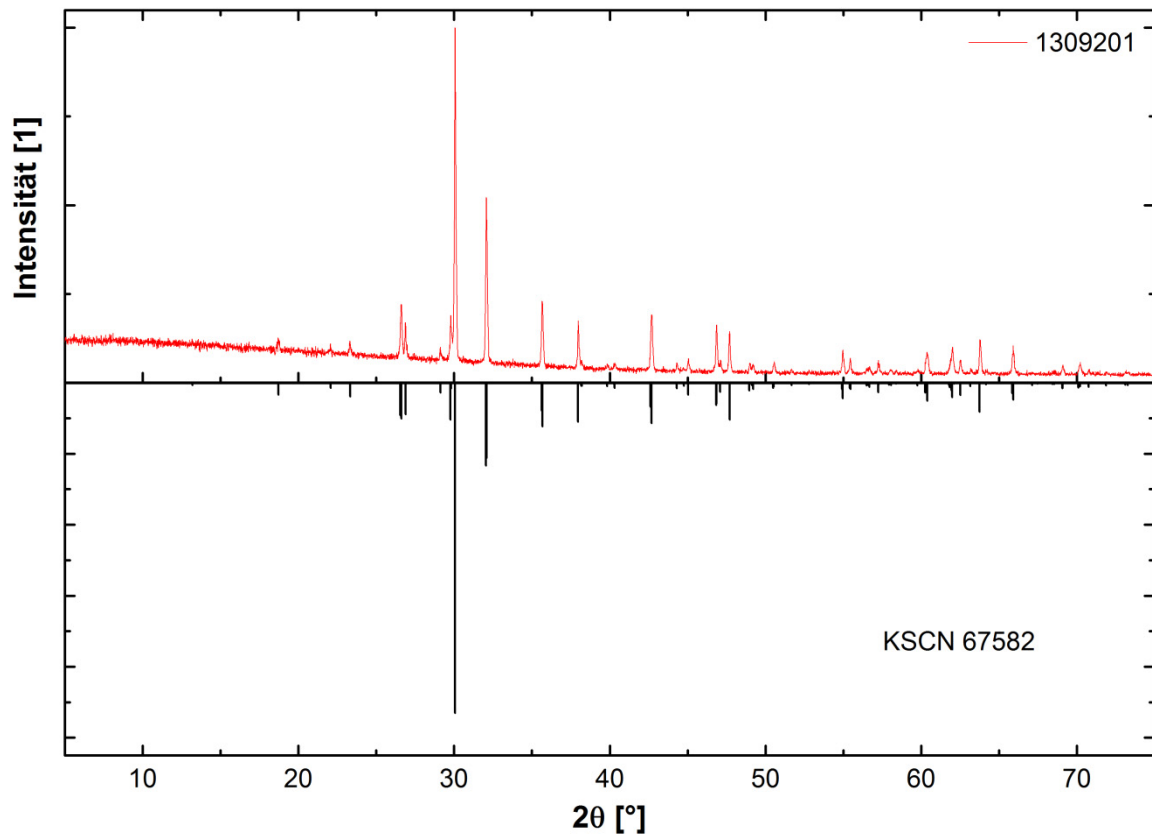


Abbildung 118 Diffraktogramm des Nebenproduktes der KVART-Synthese

Der zu grösseren Winkeln abfallende Untergrund zeigt einen amorphen Anteil nebst der kristallinen KSCN-Phase an.

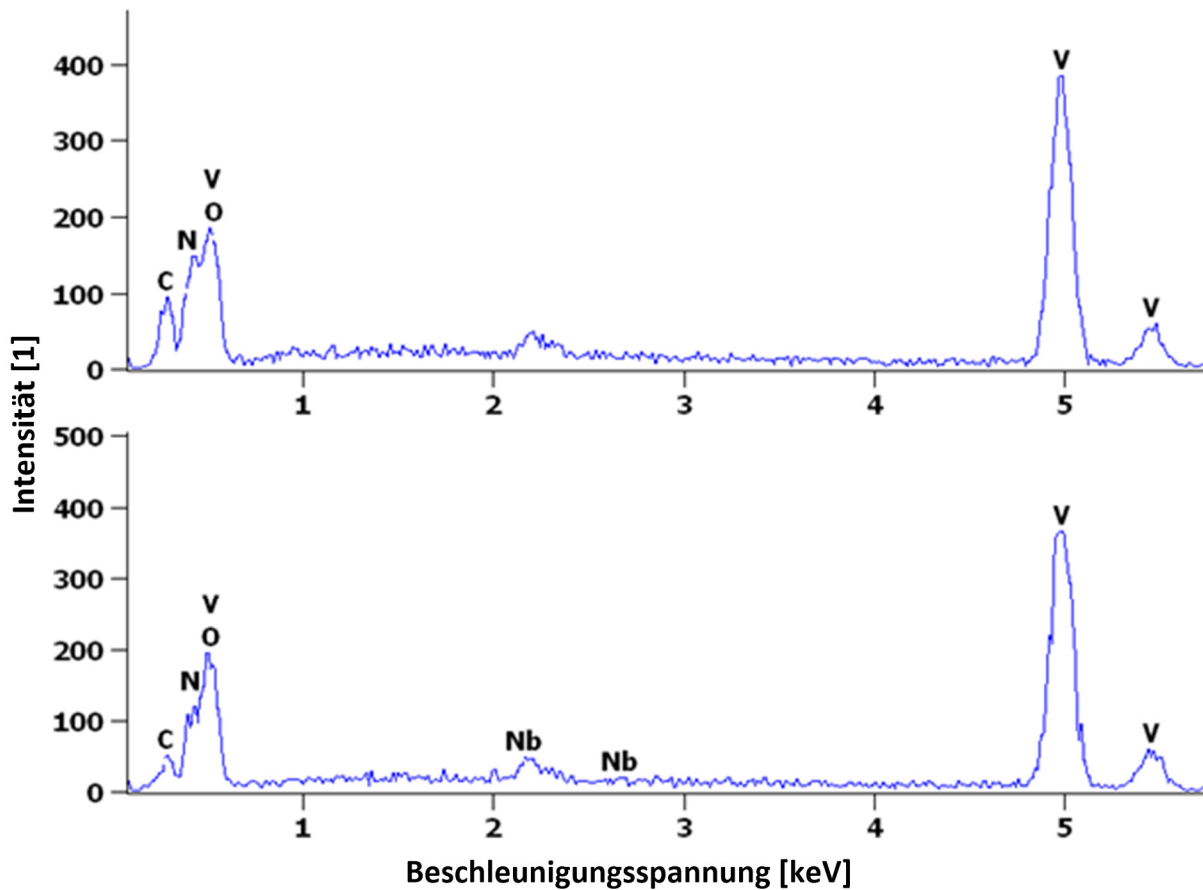


Abbildung 119 EDX-Spektren KVA1000

8.5 Allgemeines Material

Tabelle 66 Verwendete Edukte sämtlicher Synthesen

Edukt	Reinheit	Hersteller	Form
1-Pentanol	99%	Acros Organics	Flüssigkeit
Aceton	ACS spectrophotometric grade	Sigma-Aldrich	Flüssigkeit
Aktivkohle	zur Analyse	Merck KGaA	Pulver
Al	100.00%	Sigma-Aldrich	Scheiben
	99.999%	Strem Chemicals, Inc.	Stücke
	?	?	Folie
AlCl ₃	99%, wasserfrei ¹⁾	Alfa Aesar	Granülen
AlN	?	?	Pulver
Ar	≥ 99.999 (5.0)	PanGas (Linde AG)	Gas
Ba	99%	abcr GmbH & Co. KG	Stab
CH ₂ Cl ₂	Baker Analyzed	J. T. Baker	Flüssigkeit
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	purum p.a., ≥ 98.0% KT	Fluka-Chemie AG	Pulver
Diethylether	puriss., dried over molecular sieve	Sigma-Aldrich	Flüssigkeit
Ethanol	analytical grade, ACS	Reagents Scharlau S.L.	Flüssigkeit

Ethylacetat	puriss p.a., ACS reagent, ≥ 99.5% (GC)	Sigma-Aldrich	Flüssigkeit
Fe	99.5%	ADVENT Research Materials Ltd	Blech
FeCl ₃	purum ≥ 98%, wasserfrei	Fluka-Chemie AG	Pulver
Graphit	? (TIMREX SFG6)	TIMCAL	Pulver
H ₂ SO ₄	95 - 97%	Fluka-Chemie AG	Flüssigkeit
HNO ₃ 65%	zur Analyse EMSURE® ISO	Merck KGaA	Flüssigkeit
I ₂	puriss p.a., ≥99.8% RT	Fluka-Chemie AG	Pulver
K	99+%	Merck KGaA	Stücke u. Öl
K-2,4-pentandionat Hemihydrat	97%	abcr GmbH & Co. KG	Pulver
KOH	(max 0.002% Na) puriss p.a., Reag. ACS, Reag. ISO	Riedel-de Haën GmbH	Plätzchen
KSCN	99% (ACS)	abcr GmbH & Co. KG	Pulver
L-Ascorbinsäure	Ph. Eur.	Hänseler AG	Pulver
Li	99+%	Acros Organics	Granülen
LiAlH ₄	95%	Acros Organics	Pulver
Mg	puriss.	Fluka-Chemie AG	Granülen (30 - 80 mesh)
N ₂	≥ 5.0	PanGas AG	Gas
Na	≥ 99.8%	Fluka-Chemie AG	Stücke u. Öl
NaAlH ₄	93%	Acros Organics	Pulver
NaNH ₂	cryst. for Synthesis	VWR International GmbH	Pulver
Nb	- (Material-Nr. 11253949)	PLANSEE	Blech
NH ₃	zur Analyse EMSURE® ISO, 25% in Wasser	Merck KGaA	Flüssigkeit
NH ₃	> 99.98%	PanGas AG	Gas
NH ₄ NO ₃	puriss. p.a., ≥ 99.0% T	Fluka-Chemie AG	Pulver
NH ₄ SCN	99+% (extra pure)	Acros Organics	Pulver
n-Hexan	96% Multisolvent HPLC Grade ACS UV-VIS	Reagents Scharlau S.L.	Flüssigkeit
Ni	99.99%	Sigma-Aldrich	Pulver
P ₂ O ₅	98%	abcr GmbH & Co. KG	Pulver
Perylen	purum, ≥99.0% HPLC	Fluka-Chemie AG	Pulver
Platinschwamm	100% Pt	Evonik Degussa GmbH	Pulver
SiCl ₄	99% (metals basis)	Alfa Aesar	Flüssigkeit
SO ₂	puriss. p.a., 4.5-5.5% in Wasser	Fluka-Chemie AG	Flüssigkeit
Sr	99%	Sigma-Aldrich	Stücke
V ₂ O ₅	99.2%	Alfa Aesar	Pulver

Y	99.9%	Sigma-Aldrich	Pulver (40 mesh)
	99.9%	Strem Chemicals, Inc.	Pulver
ZnO	puriss mind. 99-100.5%	Sigma-Aldrich	Pulver

Tabelle 67 Bauteileliste IAEA

Bauteil	Aufspaltung / Untergruppen	Hersteller	Typenbezeichnung	Artikel-Nr.
Reaktoren	Deckel	Schott	Rohlinge f. Planflanschdeckel	21 036 460
	Reaktorvolumen	Schott	Planflansch geschliffen	21 034 460
	Ventilkörper	Normag	Eckventil Nenngr. 3	LSG 12024GT
	KF-Schnellverbindung Glas			
	Steigleitung (Fritte POR 0)			
Filter	Behälter			
	Ventilkörper	Normag	Eckventil Nenngr. 3	LSG 12024GT
			Eckventil Nenngr. 6	LSG 12025GT
			Eckventil Nenngr. 10	LSG 12026GT
	Spherische Verbindung	Sovirel	Rotulex K/H 13/5	
			Rotulex K/H 29/15	
Leitungen	Spherische Verbindung	Sovirel	Rotulex K/H 13/5	
Transportbehälter	Ventilkörper	Normag	Durchgangsventil Nenngr. 10	LSG 12021V
	KF-Schnellverbindung Glas			
Schlenklinie	Ventilkörper	Normag	Eckventil Nenngr. 3	LSG 12024GT
			Eckventil Nenngr. 10	LSG 12026GT
	KF-Schnellverbindung Glas			
	Spherische Verbindung	Sovirel	Rotulex K/H 64/40	
	Kühlfalle(n)			
Tragerahmen	Profilteile	item	Auslegung auf 40mm Kantenlänge Querschnitt Profilteile	
	Spannverschraubungen			
	PVC-Träger			
	Dewarträger	(item)		
	Lampensockel			
	Gasleitungsadapterplatte			
Reaktortransporthalterung	Profilplatte	item		
	Reiterhalterung			
Ventileinsatz	Stopfen			
	Schraubkopf	Normag	pass. Eckventil N-Gr. 3	LSG 12019OT
			pass. Eckventil N-Gr. 6	LSG 12020OT
			pass. Eckventil N-Gr. 10	LSG 12021OT
Zentrierring	Innenzentrierender Stützring mit / ohne Mo-Filtereinsatz			

	O-Ring (VMQ / EPDM)	Angst & Pfister	versch. Schnur- \emptyset und Radien passend zu Planflanschdeckel, Zentrierringen, Ventileinsätzen, Leitungen, usw.	
		Johannsen AG		
Sicherheitsabgasleitung	Rückschlagventil	Swagelok	Rückschlagventil	SS-2C-10-EP
	Absperrventil	Swagelok	Absperrventil m. nichtdrehender Spindel	SS-14DKS4-E
	Leitungssammelrechen			
Kamerahalterung				
Vakuumsystem	Zweistufige Drehschieberpumpe(n)	Pfeiffer Vacuum	DUO 10 M (1-ph Motor, 230 V 50 Hz)	PKD62712
		vacuubrand	RZ 5	
	Turbomolekularpumpe	Pfeiffer Balzers	TPU 240	
	Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter	Pfeiffer Balzers	IKR 020	
	Pirani Druckmessgerät	Pfeiffer Vacuum	TPR 010	
			TPR 281	PTR21951
Ar-Gasnachreiniger		Messer	OXISORB®-W	792 52099
Tiefkühltruhe		iShin	DF9020	
Liftsystem		SKF	Teleskophubsäule Telemag	TLT10-C2X4F-036
Abzugskapelle	Profilteile	item		
	Abzugshauben	VENTACID AG		
	Mediensäule	H.Lüdi + Co. AG		
Wellschlauch		BOA AG	Wellschläuche KF 16/25 in verschiedenen Längen, dünnwandige Ausführung	
		Pfeiffer Vacuum		
	mit / ohne Geflechtummantelung (316)	Swagelok	1/4 Zoll Wellschläuche mit/ohne Geflechtummantelung 316)	
Flanschklammer	Klemmring	Edwards	NW10/16 Clamping Ring Stainless Steel	C10512401
	Planflanschschnell-verschluss	Duran Group		29 071 460
Vakuumventil		VAT	Membranventil Reihe 220 KF 16/25	
Rohrleitung	Fitting	Swagelok	Verschiedene Edelstahlfittings und -verbinder (316), 1/8 und 1/4 Zoll	
	Ventil	Swagelok	Kükenhahn	SS-4P4T-BK-TE
Dewar		KGW-Isotherm	20 C	10222
Stromverteiler	Aluminiumgehäuse	BOPLA	01.101608.0/A118	

	Hutschiene	Phoenix Contact	Tragschiene gelocht - NS 35/ 7,5	
	Potentialverteilermodul	Phoenix Contact	Übergabemodul - VIP-2/SC/PDM-2/32	
	Sicherungshalter	Phoenix Contact	nA	
	Kabelverschraubung	Pflitsch	BG212 MS	
Magnetrührer		IKA	IKA MINI MR	
Beleuchtung	LED	HQL	Leuchtmittel GU10 3x1W LED Strahler	
	Einbauhalterung GU10			
Reaktorheizung	Heizmanschette	Minco	HK5173R110L80A	
	Regler	Tecon	501A	
	Thyristor		nA	
Anlageüberwachung	Videokamera	Logitech	Portable Webcam C905	
	Videoaufzeichnungs-software	NCH Software	Eyeline Video Surveillance Software	
	Thermometer		USB-Thermometer TEMPerHUM	
	Temperaturprotokollsoftware	Steve Timms	ThermoHID	
Gasüberwachung		KIMESSA AG	nA	

9 Literatur

1. Ertl, G., *Reactions at solid surfaces*. Baker lecture series. 2009, Hoboken, N.J.: Wiley. ix, 207 p., 8 p. of plates.
2. Ottinger, F., *Synthese, Struktur und analytische Detailstudien neuer stickstoffhaltiger Silicate und Aluminosilicate*. 2004, Diss , Naturwissenschaften, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr 15624, 2004, ETH Zürich: Zürich. p. 172 S.
3. Tennstedt, A., C. Rohr, and R. Kniep, *Sr₃[MnN₃] and Ba₃[MnN₃], the first nitridomanganates(III): trigonal-planar anions [MnIIIIN₃]⁶⁻*. Z. Naturforsch., B Chem. Sci., 1993. **48**(6): p. 794-6.
4. Foerst, W. and F. Ullmann, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. 3., völlig neu gestaltete Aufl. ed. 1951, München,: Urban & Schwarzenberg. v. in.
5. Buha, J., et al., *Thermal transformation of metal oxide nanoparticles into nanocrystalline metal nitrides using cyanamide and urea as nitrogen source*. Chem. Mater., 2007. **19**(14): p. 3499-3505.
6. Giordano, C. and M. Antonietti, *Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry*. Nano Today, 2011. **6**(4): p. 366-380.
7. Juza, R., *The nitrides of metals of the first long period*. Angew. Chem., 1945. **58**: p. 25-30.
8. Wattenberg, H., *Two methods of formation of sodium nitride and potassium nitride*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 1930. **63B**: p. 1667-72.
9. Allendorf, M., *From Bunsen to VLSI*. Electrochem. Soc. Interface, 1998. **7**(1): p. 36-39.
10. Harsta, A., *Halide CVD of dielectric and ferroelectric oxides*. J. Phys. IV, 2001. **11**(Pr3, Thirteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition, 2001): p. Pr3/223-Pr3/230.
11. Billy, M., *Action of ammonia on hexachlorodisilane*. Compt. rend., 1960. **250**: p. 4163-4.
12. Billy, M., *Reaction of chlorides of silicon, SiCl_{2n-2}, with ammonia*. Compt. rend., 1960. **251**: p. 1639-40.
13. Fowles, G.W.A. and D. Nicholls, *The reaction between ammonia and transition-metal halides. V. The reaction of ammonia with titanium(IV) bromide and titanium(IV) iodide*. J. Chem. Soc., 1959: p. 990-7.
14. Jung, W. and R. Juza, *Preparation and crystal structure of zirconium nitride fluorides*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1973. **399**(2): p. 129-47.
15. Juza, R. and W. Meyer, *Uranium nitride chloride, uranium nitride bromide, and uranium nitride iodide*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1969. **366**(1-2): p. 43-50.
16. Paine, R.T. and C.K. Narula, *Synthetic routes to boron nitride*. Chem. Rev., 1990. **90**(1): p. 73-91.
17. Schnick, W., et al., *Nitridosilicates - a significant extension of silicate chemistry*. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 1997. **124 & 125**: p. 163-172.
18. Schnick, W. and H. Huppertz, *Nitridosilicates-a significant extension of silicate chemistry*. Chem. - Eur. J., 1997. **3**(5): p. 679-683.
19. Scotti, N., et al., *Sn₃N₄, a tin(IV) nitride. Syntheses and the first crystal structure determination of a binary tin-nitrogen compound*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1999. **625**(9): p. 1435-1439.
20. Schwarz, R. and P.W. Schenk, *The chemistry of germanium. II. Germanium nitrogen compounds*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 1929. **63B**: p. 296-300.
21. Schwarz, R. and A. Jeanmaire, *The ammonolysis of antimony trichloride*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 1932. **65B**: p. 1662-4.
22. Juza, R. and H. Hahn, *Metal amides and metal nitrides. X. The nitrides of the metals of the first subgroups of the periodic system*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1940. **244**: p. 133-48.
23. Juza, R., K. Fasold, and W. Kuhn, *Metallic amides. III. Zinc and cadmium amides*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1937. **234**: p. 86-96.
24. Bergstrom, F.W., *Reaction between potassium amide and certain salts of cobalt and iron in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1924. **46**: p. 2631-6.

25. Bohart, G.S., *Reactions between potassium amide and certain salts of cadmium, nickel and chromium in liquid ammonia*. J. Phys. Chem., 1915. **19**: p. 537-63.
26. Hector, A.L., *Materials synthesis using oxide free sol-gel systems*. Chem. Soc. Rev., 2007. **36**(11): p. 1745-1753.
27. Engering, J. and M. Jansen, *Pre-ceramic polyazanes via sol gel route in the ammonio system and via molecular single source precursors. A comparison of performance*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2003. **629**(5): p. 913-922.
28. Schmitz-Dumont, O. and F. Raabe, *Heavy-metal amides. VI. Thorium imide diamide and its amphoteric properties*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1954. **277**: p. 297-314.
29. Purdy, A.P., *Indium(III) amides and nitrides*. Inorg. Chem., 1994. **33**(2): p. 282-6.
30. Schmitz-DuMont, O. and W. Jansen, *Ammonolysis of organometals. V. Ammonolysis of tetraphenylgermanium in liquid ammonia*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1968. **363**(3-4): p. 140-4.
31. Schmitz-Dumont, O. and N. Kron, *Amphoteric behavior of cobalt(III) amides*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1955. **280**: p. 180-5.
32. Schmitz-Dumont, O., J. Pilzecker, and H.F. Piepenbrink, *The amides of trivalent Cr and Co*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1941. **248**: p. 175-207.
33. Schmitz-DuMont, O., W. Jansen, and W. Schaal, *Ammonolysis of organometallics. II. Ammonolysis of silicontetraphenyls*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1965. **339**(3-4): p. 113-19.
34. Bergstrom, F.W., *The action of ammonia and of a solution of potassium amide in liquid ammonia on certain halides of molybdenum and tungsten*. J. Am. Chem. Soc., 1925. **47**: p. 2317-23.
35. Schmitz-Dumont, O. and F. Fuchtenbusch, *Heavy-metal amides. VIII. Titanylamide*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1956. **284**: p. 278-87.
36. Schmitz-Dumont, O. and R. Eickermann, *Heavy-metal amides. IX. Vanadyl amide and imide*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1961. **313**: p. 241-7.
37. Bergstrom, F.W., *Potassium ammonoaluminate, potassium ammonomanganite and manganous amide*. J. Am. Chem. Soc., 1924. **46**: p. 1545-58.
38. Schmitz-Dumont, O., G. Broja, and H.F. Piepenbrink, *Heavy-metal amides. III. The thermal decomposition of chromium(III) amide and its transformation into the hexamine salt*. Z. Anorg. Chem., 1947. **254**: p. 329-42.
39. Schmitz-Dumont, O., H. Broja, and H.F. Piepenbrink, *Heavy-metal amides. II. The thermal decomposition of cobalt(III) amide to cobalt nitrides, and its conversion to hexamine cobalt(III) nitrate*. Z. Anorg. Chem., 1947. **253**: p. 118-35.
40. Jander, J., *Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln - Eine Monographienreihe*. Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak. Vol. I - Part 1. 1966, Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn. 561.
41. Jansen, W., et al., *The ammonolysis of triphenylcyclohexyllead*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1976. **425**(3): p. 272-6.
42. Schmitz-DuMont, O. and W. Jansen, *Dipotassium hexaamidoplumbate(IV)*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1968. **7**(12): p. 950-1.
43. Schmitz-DuMont, O., H.J. Goetze, and H. Goetze, *Ammonolysis of organometals. VI. Ammonolysis of organotin compounds*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1969. **366**(3-4): p. 180-90.
44. Schmitz-Dumont, O., *Amides of trivalent chromium and cobalt*. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1941. **47**: p. 221-2.
45. Franklin, E.C., *The Action of Potassium Amide on Cupric Nitrate in Liquid Ammonia Solution*. J. Am. Chem. Soc., 1913. **34**: p. 1501-7.
46. Vashukov, I.A., *Mechanism of carbon dissolution in molten iron*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., 1978(6): p. 33-7.
47. Nartowski, A.M., et al., *Solid state metathesis: synthesis of metal carbides from metal oxides*. J. Mater. Chem., 2001. **11**(12): p. 3116-3119.
48. Nartowski, A.M., et al., *Solid state metathesis routes to transition metal carbides*. J. Mater. Chem., 1999. **9**(6): p. 1275-1281.

49. Acheson, E.G., *Production of Artificial Crystalline Carbonaceous Materials*. Application: US
US.
50. Domnich, V., et al., *Boron carbide: structure, properties, and stability under stress*. J. Am. Ceram. Soc., 2011. **94**(11): p. 3605-3628.
51. Addison, C.C., <<The>> *chemistry of the liquid alkali metals*. A Wiley-Interscience publication. 1984, Chichester <etc.>: Wiley. X, 330 S.
52. Reppe, W. and et al., *Ethynylation. I. Heavy metal acetylides as catalysts for ethynylation*. Justus Liebigs Ann. Chem., 1955. **596**: p. 6-11.
53. Nast, R. and E. Sirtl, *Alkynyl compounds of transition metals. III. Hexaalkynyl complexes of chromium*. Chem. Ber., 1955. **88**: p. 1723-6.
54. Nast, R. and F. Urban, *Alkynyl compounds of transition metals. VI. Alkynyl complexes of iron(II) and iron(III)*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1956. **287**: p. 17-23.
55. Nast, R. and R. Muller, *Alkyl complexes of transition metals. XIII. An ethynyl complex of zinc*. Chem. Ber., 1958. **91**: p. 2861-5.
56. Il'in, A.P., *Thermal decomposition of nickel(II), iron(III), and zinc(II) thiocyanates*. Term. Anal., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch., 7th, 1979. **1**: p. 140-1.
57. Pechenyuk, S.I., et al., *Conversions of coordinated ligands by reducing thermolysis of some double complex compounds*. Russ. J. Inorg. Chem., 2010. **55**(5): p. 734-738.
58. Nishino, S., *Chemical vapor deposition of SiC*. EMIS Datarev. Ser., 1995. **13**: p. 204-13.
59. Pedersen, H., et al., *Chloride-based CVD growth of silicon carbide for electronic applications*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 2012. **112**(4): p. 2434-2453.
60. Powell, J.A. and D.J. Larkin, *Process-induced morphological defects in epitaxial CVD silicon carbide*. Phys. Status Solidi B, 1997. **202**(1): p. 529-548.
61. Jacobs, H. and T.J. Hennig, *Rubidium decaamidodichromate(III), Rb₄Cr₂(NH₂)₁₀. Synthesis and crystal structure*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1998. **624**(11): p. 1823-1828.
62. Dwilinski, R., et al., *GaN synthesis by ammonothermal method*. Acta Phys. Pol., A, 1995. **88**(5): p. 833-6.
63. Monz, M. and H. Jacobs, *Potassium amidotrioxogermanates(IV) - hydrogen bridge bonds in K₃GeO₃NH₂ and K₃GeO₃NH₂.KNH₂*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1995. **621**(1): p. 137-42.
64. Stevens, J.I., *Small scale pressure reactions conducted in the Parr peroxide bomb*. Chemist-Analyst, 1952. **41**: p. 11.
65. Stock, A. and B. Hoffmann, *On Working with Liquefied Gases*. [machine translation]. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1903. **36**: p. 895-900.
66. Juza, R., H. Jacobs, and H. Gerke, *Ammonothermal synthesis of metal amides and metal nitrides*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1966. **70**(9-10): p. 1103-5.
67. Franklin, E.C., <<The>> *nitrogen system of compounds*. ACS Monograph Series. 1935, New York: Reinhold Publishing. 339 S.
68. Franklin, E.C., *Reactions in Liquid Ammonia*. [machine translation]. Journ. Americ. Chem. Soc., 1905. **27**: p. 820-51.
69. Johnson, W.C. and W.C. Fernelius, *Liquid ammonia as a solvent and the ammonia system of compounds. IV. Experimental procedures involved in the manipulation of liquid-ammonia solutions*. J. Chem. Educ., 1929. **6**: p. 441-50.
70. Schmitz-Dumont, O., P. Simons, and G. Broja, *Heavy-metal amides. V. The preparation and properties of titanium(III) amide*. Z. Anorg. Chem., 1949. **258**: p. 307-22.
71. Watt, G.W. and T.E. Moore, *Some reactions of trisodium monobismuthide in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1948. **70**: p. 1197-1200.
72. Watt, G.W. and C.W. Keenan, *An improved apparatus for the study of reactions in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1949. **71**: p. 3833-5.
73. Allbutt, M. and G.W.A. Fowles, *The reaction of zirconium halides with solutions of potassium and potassium amide in liquid ammonia*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963. **25**: p. 67-74.

74. Fowles, G.W.A. and F.H. Pollard, *The behavior of halides of the transition metals with ammonia. II. The reaction of titanium tetrachloride with ammonia.* J. Chem. Soc., 1953: p. 2588-93.
75. Schmitz-DuMont, O. and B. Ross, *Heavy metal amides. XI. Preparation of titanium(IV)amide and of potassium amidodiimidotitanate(IV).* Z. Anorg. Allg. Chem., 1966. **342**(1-2): p. 82-92.
76. Palvadeau, P. and J. Rouxel, *The ternary amide $K_2Mg(NH_2)_4$, imide $K_2Mg(NH)_2$, and double nitride $KMgN$.* C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 1968. **266**(23): p. 1605-7.
77. Chevalier, P. and J. Rouxel, *Amidomanganites $M_2Mn(NH_2)_4$. Characterization of the structure and thermal degradation of $K_2Mn(NH_2)_4$.* C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1970. **270**(15): p. 1294-6.
78. Rouxel, J. and P. Chevalier, *Preparation and structural characterization alkali amidomanganites $M_2Mn(NH_2)_4$.* Bull. Soc. Chim. Fr., 1972(1): p. 111-14.
79. Brec, R. and J. Rouxel, *New type of amidoaluminate: preparation and structural characterization of $Na_2Al(NH_2)_5$.* C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1970. **270**(5): p. 491-3.
80. Tenten, A. and H. Jacobs, *Substitutional types of nickel(II) amides: ternary amidonickelates with lithium and cesium $Li_3Ni_4(NH_2)_{11}.NH_3$ and $Cs_2Ni(NH_2)_4.NH_3$.* J. Alloys Compd., 1991. **177**(2): p. 193-217.
81. Schmitz-Dumont, O. and N. Kron, *Cobalt nitrides from the thermal decomposition of cobalt-(III) amide.* Angew. Chem., 1955. **67**: p. 231-2.
82. Bergstrom, F.W., *Displacement of metals from solutions of their salts by less electropositive elements. IV. Potassium ammonoberyllate and sodium ammonoberyllate.* J. Am. Chem. Soc., 1928. **50**: p. 652-6.
83. Bergstrom, F.W., *Displacement of metals from solutions of their salts by less electropositive elements. I. Replacement of sodium and potassium by magnesium and aluminium.* J. Am. Chem. Soc., 1923. **45**: p. 2788-94.
84. Molinie, P., R. Brec, and J. Rouxel, *Sodium pentaamidogallate, $Na_2Ga(NH_2)_5$. Preparation and structural characterization.* C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1972. **274**(15): p. 1388-91.
85. Franklin, E.C., *Potassium ammonoargenate, barate, calciate and sodate.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 1915. **1**: p. 65-7.
86. Skinner, H.A., *The reactions of indium tribromide in liquid ammonia.* 1940, M.a., Ohio State University: p. 30 leaves
87. Schmitz-DuMont, O., G. Mueller, and W. Schaal, *Ammonolysis of organometallic compounds. I. Ammonolysis of tetraphenyltin as a new method for the preparation of potassium hexaamidostannate(IV).* Z. Anorg. Allg. Chem., 1964. **332**(5-6): p. 263-8.
88. Watt, G.W. and P.I. Mayfield, *Pentammineiridium(0).* J. Am. Chem. Soc., 1953. **75**: p. 6178-80.
89. Watt, G.W., G.R. Choppin, and J.L. Hall, *Potentiometric titration of amines of rhodium, iridium, and platinum with solutions of potassium and potassium amide in liquid ammonia.* J. Electrochem. Soc., 1954. **101**: p. 235-8.
90. Franklin, E.C., *Action of Potassium Amide on Thallium Nitrate in Liquid Ammonia Solutions.* Orig. Com. 8th Intern. Congr. Appl. Chem., 1912. **2**: p. 103.
91. Franklin, E.C., *Potassium Ammono-plumbite.* J. Phys. Chem., 1911. **15**: p. 509-20.
92. Franklin, E.C., *Potassium ammonosodiate, potassium ammonolithiate, rubidium ammonosodiate, and rubidium ammonolithiate.* J. Phys. Chem., 1919. **23**: p. 36-53.
93. Bergstrom, F.W., *Displacement of metals from solutions of their salts by less electropositive elements. III. The action of liquid ammonia solutions of salts of the alkali and alkaline earth metals on magnesium and other elements.* J. Am. Chem. Soc., 1926. **48**: p. 2848-56.
94. Schmitz-Dumont, O., F. Fuchtenbusch, and H. Schneiders, *Heavy-metal amides. VII. Uranyl amide.* Z. Anorg. Allg. Chem., 1954. **277**: p. 315-28.
95. Schmitz-Dumont, O. and W. Hilger, *Heavy metal amides. IX. Hydroxocobalt(III) amide.* Z. Anorg. Allg. Chem., 1959. **300**: p. 175-93.
96. Pascal, P. and A. Dansette, *Amide and imide derivatives of vanadium.* Compt. rend., 1930. **190**: p. 25-7.

97. Drago, R.S. and H.G. Sisler, *Powder x-ray diffraction and infrared investigation of the product of the chromium(VI) oxide-liquid ammonia reaction*. J. Am. Chem. Soc., 1957. **79**: p. 1811-15.
98. Bratsch, S.G. and J.J. Lagowski, *Predicted and experimental standard electrode potentials in liquid ammonia at 25 DegC*. J. Solution Chem., 1987. **16**(7): p. 583-601.
99. Overstreet, R. and W.F. Giaque, *Ammonia. The heat capacity and vapor pressure of solid and liquid. Heat of vaporization. The entropy values from thermal and spectroscopic data*. J. Am. Chem. Soc., 1937. **59**: p. 254-9.
100. Cragoe, C.S., C.H. Meyers, and C.S. Taylor, *The vapor pressure of ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1920. **42**: p. 206-29.
101. Cragoe, C.S. and D.R.d. Harper, *Specific volume of liquid ammonia*. Sci. Paper, 1921. **No. 420**: p. 287-315.
102. Berthoud, A., *Determination of the surface tension and critical density of ammonia*. Helv. Chim. Acta, 1918. **1**: p. 84-7.
103. Fredenhagen, K., *Contribution to the knowledge of electrolytic solution forces and of the electrolytic ionic state. III. Solubilities and solution forces, solubility and ionizing power*. Z. physik. Chem., 1928. **134**: p. 33-56.
104. Fredenhagen, K., *Solubility products of inorganic salts in liquid ammonia, and comparison with the relationships in other solvents, with special reference to the dielectric constants*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1930. **186**: p. 1-37.
105. Shatenshtein, A.I., E.A. Izrailevich, and N.I. Ladyshnikova, *Measuring the viscosity of liquefied gases*. Zh. Fiz. Khim., 1949. **23**: p. 497-9.
106. Kim, W. and T.-S. Chair, *A calculation for the viscosity of fluid at the critical point*. Bull. Korean Chem. Soc., 2002. **23**(11): p. 1524-1526.
107. Kelley, K.K., *Theoretical metallurgy. III. The free energies of vaporization and vapor pressures of inorganic substances*. Bur. Mines Bull., 1935. **No. 383**: p. 132 pp.
108. Osborne, N.S. and M.S. Van Dusen, *Latent heat of vaporization of ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1918. **40**: p. 14-25.
109. Osborne, N.S. and M.S. Van Dusen, *Specific heat of liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1918. **40**: p. 1-14.
110. Holaday, K.M., *How dangerous is ammonia*. Ind. Refrig., 1958. **134**(No. 5): p. 4-6.
111. Zintl, E. and O. Kohn, *Radical-like alkaline salts of a new nitrogen-oxygen acid*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, 1928. **61B**: p. 189-99.
112. Zemtsova, I., et al., *Microglia activation in hepatic encephalopathy in rats and humans*. Hepatology (Hoboken, NJ, U. S.), 2011. **54**(1): p. 204-215.
113. Fernelius, W.C., *An ammonia world*. J. Chem. Educ., 1931. **8**: p. 55-62.
114. Brown, G.M. and L. Maya, *Ammonolysis products of the dialkylamides of titanium, zirconium, and niobium as precursors to metal nitrides*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(1): p. 78-82.
115. Rouxel, J. and P. Palvadeau, *Amidoaluminates SrA12(NH2)8 and BaA12(NH2)8*. C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1971. **272**(1): p. 63-5.
116. Brisseau, L. and J. Rouxel, *Amidozincates, Na2Zn(NH2)4 and K2Zn(NH2)4*. C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1969. **268**(26): p. 2308-11.
117. Scotti, N. and H. Jacobs, *Potassium triamidostannate(II), K[Sn(NH2)3]. Synthesis and crystal structure*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2000. **626**(11): p. 2275-2278.
118. Kraus, F. and N. Korber, *K2Li(NH2)3 and K2Na(NH2)3-synthesis and crystal structure of two crystal-chemically isotypic mixed-cationic amides*. J. Solid State Chem., 2005. **178**(4): p. 1241-1246.
119. Jacobs, H., J. Kockelkorn, and J. Birkenbeul, *Structure and properties of ternary metal amides, sodium calcium amide (NaCa(NH2)3), potassium barium amide (KBa(NH2)3), rubidium barium amide (RbBa(NH2)3), rubidium europium amide (RbEu(NH2)3), and rubidium strontium amide (RbSr(NH2)3)*. J. Less-Common Met., 1982. **87**(2): p. 215-24.
120. Tenten, A. and H. Jacobs, *Isolated Ni6(NH2)12 groups in nickel(II) amide*. J. Less-Common Met., 1991. **170**(1): p. 145-59.

121. Ono, T., et al., *Structural and thermal gas desorption properties of metal aluminum amides*. J. Alloys Compd. **506**(1): p. 297-301.
122. Jacobs, H. and R. Juza, *Preparation and properties of beryllium amide and beryllium imide*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1969. **370**(5-6): p. 248-53.
123. Opalovskii, A.A. and G.E. Blokhina, *Reaction of molybdenum hexafluoride with liquid ammonia*. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 1972. **15**(11): p. 1617-19.
124. Watt, G.W. and L. Vaska, *Interaction of ammonium and potassium hexabromo-orthovanadate(IV) and liquid ammonia at 25°. I. The ammonia-insoluble product*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958. **5**: p. 308-15.
125. Vaughn, T.H., R.R. Vogt, and J.A. Nieuwland, *Rapid catalytic preparation of sodamide in liquid ammonia and some of its uses in the preparation of acetylenic materials*. J. Am. Chem. Soc., 1934. **56**: p. 2120-2.
126. Hara, R., *Chemistry of liquid ammonia solution of certain inorganic salts and its applications in industrial chemistry*. Japan Sci. Rev., 1949. **1**(Ser. 1): p. 32-44.
127. Schenk, P.W. and H. Tulhoff, *Solution systems of low-boiling solvents. II. The systems alkali amide/ammonia*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1967. **71**(2): p. 210-14.
128. Franklin, E.C., *Potassium ammonomagnesate*. J. Am. Chem. Soc., 1914. **35**: p. 1455-64.
129. Franklin, E.C., *Potassium ammonobarate, ammonostrontiate and ammonocalciate*. J. Am. Chem. Soc., 1915. **37**: p. 2295-2301.
130. Jacobs, H. and J. Kockelkorn, *Cesium amidometalates (CsM(NH₂)₃) of calcium, strontium, and europium; compounds with the "hexagonal perovskite" structure*. J. Less-Common Met., 1981. **81**(1): p. 143-54.
131. Parker Hannifin Corporation, *Parker O-Ring Handbook*. 2013.
132. Haberkorn GmbH, *Technische Informationen Chemische Beständigkeiten Elastomere/Kunststoffe*. 2013.
133. Haberkorn GmbH, *Technische Informationen Elastomere*. 2013.
134. West American Rubber Company Ltd LLC, *WARCO BILTRITE Chemicals Resistance Guide*. 2013.
135. Ilmvac GmbH. *KF aus Glas*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.ilmvac.de/content/products/Vakuu-Bauteile-KF-aus-Glas-g15030.html>.
136. West American Rubber Company LLC. *EPDM Rubber Polymer: Properties, Characteristics and Resistances*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.warco.com/polymer/epdm/>.
137. West American Rubber Company LLC. *Neoprene Rubber Polymer: Properties, Characteristics and Resistances*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.warco.com/polymer/neoprene/>.
138. West American Rubber Company LLC. *Nitrile (Buna-N) Polymer: Properties, Characteristics and Resistances*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.warco.com/polymer/nitrile/>.
139. West American Rubber Company LLC. *Silicone Rubber Polymer: Properties, Characteristics and Resistances*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.warco.com/polymer/silicone/>.
140. Global O-Ring and Seal LLC, *Generic Chemical Compatibility Chart*. 2013.
141. EVAC AG, *EVAC Technical Product Catalog 2010*. 2013.
142. Jaunich, M., *Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz*. 2012, Zugl Berlin, Techn Univ, Diss, 2011, Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung: Berlin. p. X, 143 S.
143. Kjeldsen, P., *Evaluation of gas diffusion through plastic materials used in experimental and sampling equipment*. Water Res., 1993. **27**(1): p. 121-31.
144. Brown, E.N., P.J. Rae, and E.B. Orlor, *The influence of temperature and strain rate on the constitutive and damage responses of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE, Kel-F 81)*. Polymer, 2006. **47**(21): p. 7506-7518.

145. Khanna, Y.P. and R. Kumar, *The glass transition and molecular motions of poly(chlorotrifluoroethylene)*. *Polymer*, 1991. **32**(11): p. 2010-13.
146. GmbH, P.H.K., *Technisches Datenblatt SilOil, M80.055.03*. 2013.
147. Quinn, R.J., *Applications and handling of liquid synthetic anhydrous ammonia*. Chem. Industries, 1943. **52**: p. 58-60.
148. Brandt, L.H., *Storage and handling of anhydrous NH₃ in tank-car quantities*. Chem. Industries (N. Y.), 1943. **53**: p. 200-6.
149. Lober, D. *Informationen über Stahl für Metallografen*. [cited 2013 November 21]; Available from: <http://www.metallograf.de/start.htm>.
150. Rolle, D., H. Kalfa, and H.E. Buehler, *Corrosion behavior of material number 1.4539 and nickel-base alloys in gas waters*. *Werkst. Korros.*, 1993. **44**(1): p. 1-9.
151. Weiland, H. and H.J. Fuchs, *Material use for sulfur dioxide-containing pipelines*. *Stahlberatung*, 1983. **10**(3): p. 22-4.
152. Schön, H., *Handbuch der Reinsten Gase*. 2005, Berlin: Springer. Online-Ressource.
153. Dergai, A.M., et al., *Corrosion resistance of cold-strained chromium-nickel steels of 18-10 type in a medium of chemically reacting nitrogen tetroxide*. *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Fiz.-Energ. Navuk*, 1980(2): p. 65-9.
154. Heubusch, H., *Cleaning and passivating apparatus of stainless steel used for the preparation, transport, and storage of nitrogen oxides*. 1983, (Textron, Inc., USA). Application: DE p. 26 pp.
155. Nefedova, I.D., et al., *Effect of chloride ions on the corrosion resistance of stainless steels and titanium in nitrose solutions*. *Tr. Gos. Nauchno-Issled. Proektn. Inst. Azotn. Prom-sti. Prod. Org. Sint.*, 1973. **18**: p. 168-73.
156. Jander, J. and C. Lafrenz, *Wasserähnliche Lösungsmittel*. *Chemische Taschenbücher*. 1968, Weinheim: Verlag Chemie. 209 S.
157. Audrieth, L.F. and J. Kleinberg, *Non-aqueous solvents applications as media for chemical reactions*. 1953, New York: Wiley. 284 S.
158. Gil, F.J.M., M.A. Salgado, and J.M. Gil, *On the synthesis of triiodides of aluminum, gallium and indium*. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1986. **16**(5): p. 663-6.
159. Bjerrum, J. and J.P. McReynolds, *69. Hexamminecobalt(III) salts*. *Inorg. Syntheses*, 1946. **II**: p. 216-21.
160. Koppel, J. and R. Goldmann, *Compounds of the tetravalent vanadium*. [machine translation]. *Z. anorg. Ch.*, 1903. **36**: p. 281-301.
161. Holleman, A.F., E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102., stark umgearb. und verb. Aufl. ed. 2007, Berlin: de Gruyter. 2149 S.
162. Brauer, G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie in drei Bänden*. Dritte, umgearbeitete Aufl. ed. 1975, Stuttgart: Enke. 3 Bände.
163. Frederickson, L.D., Jr. and D.M. Hausen, *Infrared spectra-structure correlation study of V-O compounds*. *Anal. Chem.*, 1963. **35**: p. 818-27.
164. Mitchell, P.C.H. and R.J.P. Williams, *The infrared spectra and general properties of inorganic thiocyanates*. *J. Chem. Soc.*, 1960: p. 1912-18.
165. Sabatini, A. and I. Bertini, *Infrared spectra between 100 and 2500 cm.⁻¹ of some complex metal cyanates, thiocyanates, and selenocyanates*. *Inorg. Chem.*, 1965. **4**(7): p. 959-61.
166. Chamberlain, M.M. and J.C. Bailar, Jr., *The infrared spectra of some thiocyanatocobalt amines*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959. **81**: p. 6412-15.
167. Zhou, K., Y. Xu, and J. Huang, *Crystal structure of tetramethylammonium bis(tetrathiocyanatovanadyl) monohydrate*. *Jiegou Huaxue*, 1984. **3**(1): p. 61-4.
168. Hazell, A.C., *The crystal structure of diammonium oxotetrakisothiocyanatovanadate pentahydrate*. *J. Chem. Soc.*, 1963: p. 5745-52.
169. Agrawal, A.K. and R.C. Mehrotra, *The formation of complex compounds between bivalent and univalent salts in solution. I. Systems: MO- NH₄CNS-H₂O*. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961. **312**: p. 225-9.

170. Yoon, K.B. and J.K. Kochi, *Ferric iodide as a nonexistent compound*. Inorg. Chem., 1990. **29**(4): p. 869-74.
171. Armand, M.B., M.S. Whittingham, and R.A. Huggins, *Iron cyanide bronzes*. Mater. Res. Bull., 1972. **7**(2): p. 101-7.
172. Jander, G. and G. Scholz, *Chemistry in anhydrous HCN*. Z. physik. Chem., 1943. **192**: p. 163-210.
173. Boehland, H. and U. Witzhausen, *Cyanates and their reactive behavior. XLV. Preparation and characterization of iron(III) thiocyanate solvates*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1991. **600**: p. 131-7.
174. Rissanen, L., et al., *The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering*. J. Alloys Compd., 1998. **274**(1-2): p. 74-82.
175. Skossareswky, M. and N. Tchitchinadze, *The solubility of caustic soda in liquid ammonia*. J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1916. **14**: p. 153-75.
176. Burgess, W.M. and H.L. Kahler, Jr., *A study of heterogeneous catalysis in liquid ammonia solutions. I*. J. Am. Chem. Soc., 1938. **60**: p. 189-92.
177. Watt, G.W., G.D. Barnett, and L. Vaska, *Interaction of alkali metals and liquid ammonia. Catalysis by metals and alloys*. Ind. Eng. Chem., 1954. **46**: p. 1022-4.
178. Wilmarth, W.K. and J.C. Dayton, *Mechanism of the exchange of hydrogen gas with solutions of potassium amide in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1953. **75**: p. 4553-6.
179. Brec, R. and J. Rouxel, *Preparation and x-ray crystallographic study of the potassium, rubidium, and cesium amidoaluminates. Family of alkaline aminoaluminates MA1(NH2)4*. Bull. Soc. Chim. Fr., 1968(7): p. 2721-6.
180. Finholt, A.E., et al., *Complex aluminum hydrides containing nitrogen, phosphorus, and arsenic*. Inorg. Chem., 1963. **2**: p. 504-7.
181. Eymery, J.B., et al., *Studies of covalent amides for hydrogen storage systems: Structures and bonding of the MA1(NH2)4 phases with M = Li, Na and K*. J. Alloys Compd., 2010. **503**(1): p. 194-203.
182. Dubois, P., J.P. Lelieur, and G. Lepoutre, *The solubilization process of sulfur in liquid ammonia and the equilibrium state of these solutions*. Inorg. Chem., 1989. **28**(2): p. 195-200.
183. Schmitz-DuMont, O. and B. Ross, *Preparation of water-free potassium hexathiocyanatoaluminate and its behavior in liquid ammonia*. Angew. Chem., 1964. **76**(14): p. 647-8.
184. Patel, S.J., *Aluminum(III) isothiocyanate and its addition compounds*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971. **33**(1): p. 17-22.
185. Franklin, E.C., *Ammonobasic aluminium iodide*. J. Am. Chem. Soc., 1915. **37**: p. 847-52.
186. Hnizda, V.F. and C.A. Kraus, *Properties of electrolytic solutions. XXXIX. Conductance of several salts in ammonia at -34° by a precision method*. J. Am. Chem. Soc., 1949. **71**: p. 1565-75.
187. Schechter, D.L. and J. Kleinberg, *Reactions of some metal salts with alkali superoxides in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 1954. **76**: p. 3297-3300.
188. Ono, T., et al., *Structural and thermal gas desorption properties of metal aluminum amides*. J. Alloys Compd., 2010. **506**(1): p. 297-301.
189. Ashby, E.C., *Potassium aluminum hydride explosion*. Chem. Eng. News, 1969. **47**(1): p. 9.
190. Kraus, C.A. and E.J. Cuy, *Phase relations in the system, sodium amide-potassium amide, as determined from melting-point curves*. J. Am. Chem. Soc., 1923. **45**: p. 712-5.
191. Everhart, J.B. and B.S. Ault, *Infrared Spectroscopic Study of the Cryogenic Thin Film and Matrix-Isolated Complexes of TiCl4 with NH3 and (CH3)3N*. Inorg. Chem., 1995. **34**(17): p. 4379-84.
192. Srivastava, A.K., et al., *Complexes of hydrazine and substituted hydrazines with some oxocations*. Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.), 1982. **7**(1): p. 41-4.
193. Linde, G. and R. Juza, *IR spectra of amides and imides of divalent and trivalent metals*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1974. **409**(2): p. 199-214.

194. Bouclier, P., J. Portier, and P. Hagenmuller, *Force constant of the N-H bond in inorganic amides*. C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 1969. **268**(8): p. 720-3.
195. Ferraro, J.R., *Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*. 1971, New York: Plenum Press. XIV, 309 p.
196. Bondarenka, V., et al., *Determination of vanadium valence in hydrated compounds*. J. Alloys Compd., 2004. **382**(1-2): p. 239-243.
197. Glushenkov, A.M., et al., *Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V2O5*. Chem. Mater., 2010. **22**(3): p. 914-921.
198. Au, C.T. and M.W. Roberts, *Specific role of transient oxygen(1-)(s) at magnesium(0001) surfaces in activation of ammonia by dioxygen and nitrous oxide*. Nature (London), 1986. **319**(6050): p. 206-8.
199. Kundu, D., *Development of new electroactive materials for Li-secondary batteries*. 2011, Diss , Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr 20117, 2011, ETH Zürich: Zürich. p. 1 Band
200. Onozuka, T., *Vacancy ordering in vanadium nitride (VN_{1-x})*. J. Appl. Crystallogr., 1978. **11**(2): p. 132-6.
201. Hellwege, K.-H., et al., *Comprehensive index for 6th edition 1950-1980 and New series 1961-1985. Numerical data and functional relationships in science and technology / Landolt-Börnstein*. 1987. 300 S.
202. Ashby, M.F., *Metal foams a design guide*. 2000, Boston: Butterworth-Heinemann. 251 S.
203. Miyoshi, T., et al., *ALPORAS aluminum foam: production process, properties, and applications*. Adv. Eng. Mater., 2000. **2**(4): p. 179-183.
204. Fukuda, K. and M. Hisamura, *Crystal structure and thermoelectric properties of YAl₃C₃*. J. Am. Ceram. Soc., 2007. **90**(10): p. 3299-3302.
205. Gesing, T.M., K.H. Wachtmann, and W. Jeitschko, *The perovskite carbides A₃MC (A = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Lu; M = Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb)*. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 1997. **52**(2): p. 176-182.
206. Rosen, S. and P.G. Sprang, *Phase equilibriums in yttrium-rich ternary alloys containing aluminum and carbon*. Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng., 1965. **233**(7): p. 1265-9.
207. Buschow, K.H.J. and J.H.N. Van Vucht, *Systematic arrangement of the binary rare earth-aluminium systems*. Philips Res. Rep., 1967. **22**(3): p. 233-45.
208. Haschke, H., H. Nowotny, and F. Benesovsky, *New perovskite carbides*. Monatsh. Chem., 1967. **98**(2): p. 273-5.
209. Tsokol, A.O., et al., *Crystal structure of scandium aluminum carbide (ScAl₃C₃)*. Kristallografiya, 1986. **31**(4): p. 791-2.
210. Gesing, T.M., et al., *Crystal structure and physical properties of uranium aluminum carbide (UAl₃C₃) and ytterbium aluminum carbide (YbAl₃C₃)*. J. Alloys Compd., 1992. **186**(2): p. 321-31.
211. Gesing, T.M. and W. Jeitschko, *The crystal structures of Zr₃Al₃C₅, ScAl₃C₃, and UAl₃C₃ and their relation to the structures of U₂Al₃C₄ and Al₄C₃*. J. Solid State Chem., 1998. **140**(2): p. 396-401.
212. Schuster, J.C., H. Nowotny, and C. Vaccaro, *The ternary systems: chromium-aluminum-carbon, vanadium-aluminum-carbon, and titanium-aluminum-carbon and the behavior of H-phases (M₂AlC)*. J. Solid State Chem., 1980. **32**(2): p. 213-19.
213. Lin, Z.J., et al., *Layered stacking characteristics of ternary zirconium aluminum carbides*. J. Mater. Res., 2007. **22**(11): p. 3058-3066.
214. Sugiura, K., et al., *Syntheses, crystal structures and Si solubilities of new layered carbides Zr₂Al₄C₅ and Zr₃Al₄C₆*. J. Solid State Chem., 2008. **181**(10): p. 2864-2868.
215. Parthe, E. and B. Chabot, *Zirconium aluminum carbide (Zr₂Al₃C_{5-x}) and hafnium aluminum carbide (Hf₂Al₃C_{5-x}) described with higher symmetrical space group P6₃/mmc*. Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun., 1988. **C44**(4): p. 774-5.

216. Nowotny, H., *Structural chemistry of compounds between transition elements and the elements carbon, silicon, germanium, and tin*. Progr. Solid State Chem., 1971. **5**: p. 27-70.
217. Schuster, J.C. and H. Nowotny, *Studies of the ternary systems (zirconium, hafnium, niobium, tantalum)-aluminum-carbon and studies on complex carbides*. Z. Metallkd., 1980. **71**(6): p. 341-6.
218. Gesing, T.M. and W. Jeitschko, *The ternary thorium aluminum carbides Th₂Al₂C₃ and ThAl₄C₄*. J. Alloys Compd., 1996. **240**: p. 9-15.
219. Kanatzidis, M.G., R. Pottgen, and W. Jeitschko, *The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds*. Angew. Chem., Int. Ed., 2005. **44**(43): p. 6996-7023.
220. Boecker, U.A. and W. Jeitschko, *Preparation and crystal structure of the carbide Gd₁₀.34Mn₁₂.66C₁₈*. J. Alloys Compd., 1996. **243**(1-2): p. L8-L10.
221. Yashima, M., et al., *Electronic and crystal structures of nanolaminate yttrium aluminum carbide YAl₃C₃*. Chem. Phys. Lett., 2007. **451**(1-3): p. 48-52.
222. Okamoto, H., *Li-Y (Lithium-Yttrium)*. J. Phase Equilib. Diffus., 2009. **30**(2): p. 216.
223. Massalski, T.B. and H. Okamoto, *Binary alloy phase diagrams*. Second ed. 1990, S.I.: ASM International. 3 volumes.
224. Okamoto, H., *Mg-Y (Magnesium-Yttrium)*. J. Phase Equilib. Diffus., 2010. **31**(2): p. 199.
225. He, L.F., et al., *Crystal structure and theoretical elastic property of two new ternary ceramics Hf₃Al₄C₆ and Hf₂Al₄C₅*. Scr. Mater., 2008. **58**(8): p. 679-682.
226. Barsoum, M.W., *The MN+1AX_n phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates*. Prog. Solid State Chem., 2000. **28**(1-4): p. 201-281.
227. Atoji, M. and M. Kikuchi, *Crystal structures of cubic and trigonal yttrium hypocarbides; a dimorphically interphased single crystal study*. J. Chem. Phys., 1969. **51**(9): p. 3863-72.
228. Jeffrey, G.A. and V.Y. Wu, *The structures of the aluminum carbonitrides. II*. Acta Crystallogr., 1966. **20**(4): p. 538-47.
229. Haeussermann, U., et al., *Electron localization in aluminum-containing intermetallic phases*. Angew. Chem., 1994. **106**(20): p. 2147-50, (See also Angew Chem , Int Ed Engl , 1994, 33(20), 2069-73).
230. Haeussermann, U., S. Wengert, and R. Nesper, *Well-defined effective ranges in crystal structures as illustrated by aluminum-containing intermetallic phases*. Angew. Chem., 1994. **106**(20): p. 2150-4, (See also Angew Chem , Int Ed Engl , 1994, 33(20), 2073-6).
231. Häussermann, U., *Theoretische und experimentelle Untersuchungen an aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen*. 1995, Diss Naturwiss ETH Zürich, Nr 10990, 1995 Ref R Nesper Korref A Togni, Zürich. p. 115 S.
232. Bader, R.F.W., *Atoms in molecules a quantum theory*. The international series of monographs on chemistry. 1990, Oxford etc.: Clarendon Press. XVIII, 438 S.
233. Bader, R.F.W., P.L.A. Popelier, and T.A. Keith, *Theoretical definition of a functional group and the paradigm of molecular orbitals*. Angew. Chem., 1994. **106**(6): p. 647-59 (See also Angew Chem , Int Ed Engl , 1994, 33(6), 620-31).
234. Savin, A., et al., *A new look at electron localization*. Angew. Chem., 1991. **103**(4): p. 421-4 (See also Angew Chem , Int Ed Engl , 1991, 30(4), 409-12).
235. Savin, A., et al., *ELF: the electron localization function*. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1997. **36**(17): p. 1808-1832.
236. Yosida, Y., *Surface superconductivity and structural analysis of YC₂ single crystals encapsulated in carbon nanocages*. J. Appl. Phys., 2002. **92**(9): p. 5494-5497.
237. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools*. arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter, 2010: p. 1-16, arXiv:1004.2974v1 [cond-mat mtrl-sci].
238. Dolomanov, O.V., et al., *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. J. Appl. Crystallogr., 2009. **42**(2): p. 339-341.
239. Sheldrick, G.M., *A short history of SHELX*. Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr., 2008. **64**(1): p. 112-122.

240. Kowanda, C. and M.O. Speidel, *Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni-Xi alloys (Xi=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure*. *Scr. Mater.*, 2003. **48**(8): p. 1073-1078.
241. Juza, R. and W. Sachsze, *Metal amides and metal nitrides. XII. The system Ni-N*. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1943. **251**: p. 201-12.
242. Brauer, G. and W.D. Schnell, *Data on the vanadium-nitrogen system and pure vanadium*. *J. Less-Common Met.*, 1964. **6**(4): p. 326-32.
243. Oden, L.L. and N.A. Gokcen, *Tin-carbon and aluminum-tin-carbon phase diagrams and thermodynamic properties of C in the alloys: 1550°C to 2300°C*. *Metall. Trans. B*, 1993. **24B**(1): p. 53-8.
244. Piotto Piotto, A., *New electroactive materials for lithium-ion rechargeable batteries*. 2004, Diss , Naturwissenschaften ETH Zürich, Nr 15659, 2004, ETH Zürich: Zürich. p. 194 S.

Curriculum Vitae

Personalien

Name: Martin Robert Kotyrba
Geburtsdatum: 03.08.182
Geburtsort: CH-8750 Glarus GL
Nationalität: deutscher Staatsangehöriger
Kontaktinformation: mk@iru.ch

Ausbildung

- 04/2008 – 02/2014 **Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich** in Zürich ZH/Schweiz
Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. Reinhard Nesper am
Laboratorium für Anorganische Chemie (LAC) (D-CHAB)
Titel der vorgelegten Arbeit:
„Festkörpersynthese bei reduzierten Temperaturen – über einen Sol-Gel-
Prozess zur Darstellung von Nitriden und Oxidnitriden und über die
Verwendung metallischer Fluxe zur Herstellung hochschmelzender Carbide“
- 10/2003 – 03/2008 **Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich** in Zürich ZH/Schweiz
Erhalt des Master of Science ETH in Chemie
Masterarbeit unter der Leitung von Dr. Andreas Kündig bei
Prof. Dr. Jörg F. Löffler am Laboratory of Metal Physics and Technology (LMPT)
(D-MATL)
Titel der vorgelegten Arbeit:
„Particle-stabilized metallic foams and emulsions“
- 08/1999 – 07/2003 **Aargauische Kantonsschule Baden** in Baden AG/Schweiz
Erhalt der eidgenössischen Maturität

Konferenzen

- 07/2013 *14th European Conference on Solid State Chemistry* vom 7. – 10. Juli in Bordeaux
(Frankreich), Posterbeiträge:
“YAlC - a bonding chameleon between ionic and metallic bound aluminum”
“The crystal structure and electronic properties of Y_3AlC_3 ”
- 03/2013 *Hemdsärmelkolloquium – HäKo 2013* vom 7. – 9. März in Freiburg im Breisgau
(Deutschland)

Persönliche Erfahrung

- 04/2008 – 02/2013 Assistent im Praktikum für Anorganische Chemie AC I / II sowie Betreuung
einer Maturitätsarbeit an der Eidgenössische Technische Hochschule (ETH)
Zürich in Zürich ZH /Schweiz
- 07/2002 Teilnahme an der 34. Internationalen Chemieolympiade (IChO) vom 5. – 14.
Juli in Groningen (Niederlande)

07/2001

Teilnahme an der 33. Internationalen Chemieolympiade (IChO) vom 6. – 15.
Juli in Mumbai (Indien)