

# ANGEWANDTE CHEMIE

93. Jahrgang 1981  
Heft 1  
Seite 1-134

## Erzeugung hoher Temperaturen im chemischen Laboratorium mit Anwendungsbeispielen aus der Lanthanoid-Oxochemie

Von Hanskarl Müller-Buschbaum<sup>1)</sup>

*Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet*

Reaktionen bei hohen Temperaturen waren für den Chemiker schon immer ein reizvolles, aber auch schwieriges Experimentierfeld. Bei Festkörperreaktionen nehmen die apparativen Schwierigkeiten exponentiell mit steigender Temperatur zu. Speziell auf diesem Gebiet der anorganischen Chemie hat die Anwendung moderner Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen – vom Sonnenofen bis zum CO<sub>2</sub>-Hochleistungs-Laser – neue Methoden erschlossen, die vor allem im Bereich metastabiler Hochtemperaturverbindungen interessante Ergebnisse erwarten lassen.

### 1. Einleitung

Der Untersuchung von Lanthanoid-Oxoverbindungen waren in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts aufgrund eingeschränkter präparativer Möglichkeiten Grenzen gesetzt. Recht deutlich zeigt dies das mehrfach untersuchte<sup>[1-3]</sup> Zustandsdiagramm der dreiwertigen Lanthanoidoxide nach Goldschmidt<sup>[4]</sup> (Abb. 1); die Existenzgebiete der drei Kristallformen bei höheren Temperaturen waren bis vor ca. 30 Jahren, d. h. zu Beginn der heutigen Hochtemperaturchemie, unbekannt. Neben physikalischen und thermodynamischen Daten bei hohen Temperaturen (zur Definition des Begriffs Hochtemperaturchemie vgl. <sup>[5]</sup>) interessierten auch die Verbindungsbildung, die Zustandsdiagramme, die Reversibilität/Irreversibilität von Modifikationswechseln und vor allem auch genaue Strukturdaten.

In den letzten 30 Jahren hat die Untersuchung der Lanthanoid-Oxochemie einen Aufschwung erlebt, den sie neuen Methoden zur Erzeugung und Anwendung hoher Temperaturen verdankt. Einer der Ausgangspunkte für die neue prä-

parative Hochtemperaturchemie war das von *Klemm* geleitete Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster. Im folgenden soll detailliert auf die Methoden zur Er-

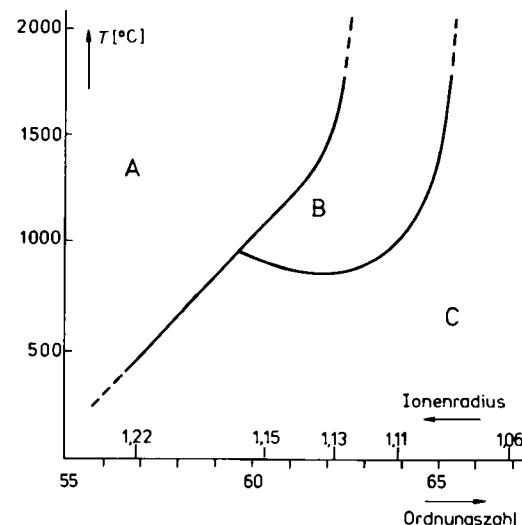


Abb. 1. Zustandsdiagramm der Oxide der dreiwertigen Lanthanoide nach Goldschmidt. A-, B-, C-Typ siehe Text.

<sup>1)</sup> Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40/60, D-2300 Kiel

Tabelle 1. Übersicht über die in chemischen Laboratorien verwendbaren Wärmequellen und Wärmeerzeugungsverfahren und die durch sie erreichbaren Temperaturen.

Mechanische Verfahren		Thermochemische Verfahren		Natürliche Wärmequellen	
		Flammen	Metallothermie		
adiabatische Kompression ( $>10^3$ °C)		$2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (2660 °C)	Metalloxide, Sulfide und Halogenide +	Sonnenofen ( $\approx 3500$ °C)	
adiabatische Stoßwellen ( $>10^4$ °C)		$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (3100 °C)	Al, Mg, Ca, Zr ... ( $\approx 2000$ –2500 °C)		
		$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ( $>3100$ °C)			
		Metallpulver/O <sub>2</sub> -Flammen			
		„skating sun“ ( $\approx 2500$ °C)			
		4500 °C			
Elektrische Verfahren					
Widerstandsheizung	Elektronenstrahlheizung	Hochfrequenzheizung	Lichtbogen	Laser	
Cr/Ni (1100 °C)	Brennflecksschmelzen	induktive Heizung elektrisch leitender Stoffe	Bogenschmelzen ( $>3000$ °C)	CO <sub>2</sub> -Hochleistungs-	
SiC (1500 °C)	Abtropfschmelzen ( $>3000$ °C)	tiegelfreies Schmelzen	Lichtbogen-Plasmabrenner ( $>10^4$ °C)	Laser	
Pt/Rh (1700 °C)		offene Plasmabrenner ( $>10^4$ °C)	Bogentransportprozeß ( $\approx 2000$ –4000 °C)	( $>4000$ °C)	
MoSi <sub>2</sub> (1800 °C)		geschlossener Plasmabrenner (thermisches Ungleichgewicht)	künstliche Sonnen ( $\approx 2300$ °C)		
Mo(H <sub>2</sub> ) (2000 °C)		$\approx 10^3$ – $10^4$ °C			
C (2500 °C)					
ZrO <sub>2</sub> (2500 °C)					
MO <sub>2</sub> +					
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2000 °C)					

zeugung hoher Temperaturen eingegangen werden; daneben werden anhand von ausgewählten Beispielen aus dem Bereich der Lanthanoid-Oxochemie Anwendungen beschrieben.

Hohe Temperaturen sind sowohl mit chemischen als auch mit physikalischen Methoden zu erzeugen. In Tabelle 1 ist eine Reihe solcher Verfahren zusammengestellt.

Einige Verfahren, mit denen man sehr hohe Endtemperaturen erreicht, sind trotzdem für die präparative Festkörperchemie nur von geringem Nutzen und werden deshalb in der gebotenen Kürze behandelt.

## 2. Eingeschränkt anwendbare Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen

### 2.1. Mechanische Verfahren

Die Synthese neuer Verbindungen durch Stoßwellen oder eine einmalige adiabatische Kompression ist das Arbeitsgebiet weniger Spezialisten. Durch Zünden eines Sprengstoffs (z. B. Hexogen) wird eine Schockfront durch kristalline Materie geschickt; neben der Druckwelle entsteht dabei eine ebenso steile Welle eines Temperaturgradienten. Beide führen zur Zerteilung der Kristallite bis in den Elementarzellenbereich von 100 Å<sup>[6]</sup> bis 10 Å<sup>[7]</sup>. Diese Zerstörung läßt zahlreiche Fehlordnungen und Gitterdefekte entstehen, die ihrerseits die chemische Reaktivität außerordentlich steigern. So gelang z. B. die Synthese von Ferriten<sup>[8,9]</sup>, Chrom<sup>-[10]</sup> und Zinnchalkogeniden<sup>[11]</sup> sowie von gemischten Dihalogeniden des Zinns (SnCl<sub>0,5</sub>Br<sub>1,5</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub>)<sup>[12]</sup>. Batsanow et al.<sup>[13]</sup> fanden, daß die ersten Glieder der Lanthanoidoxide Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La – Sm) mit Wasser unter dem Einfluß von Stoßwellen zu Ln(OH)<sub>3</sub> reagieren, während mit Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das außergewöhnliche EuOH gebildet wird.

### 2.2. Thermochemische Verfahren

Die thermochemischen Verfahren beruhen darauf, daß die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Reaktions-

enthalpie zur Erzeugung hoher Temperaturen herangezogen wird. Am elegantesten sind hier in ihrer Handhabung die heißen Flammen, deren obere Temperatur allein durch das chemische Gleichgewicht der Verbrennungsreaktion bestimmt wird. Früher waren heiße Flammen die einzige akzeptable Methode, um von hochschmelzenden Lanthanoidoxiden Einkristalle zu erhalten. Eine Auseinandersetzung zwischen Zachariasen<sup>[14]</sup> und Pauling<sup>[15]</sup> über den Aufbau der hexagonalen A-Form von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eine Frage, die an mikrokristallinen Pulverpräparaten nicht eindeutig zu klären war, konnte schließlich von Zachariasen<sup>[16]</sup> durch von Goldschmidt mit einer Knallgasflamme präparierte Einkristalle entschieden werden. Noch 1956 stellte Tannenbaum mit einer Acetylen/O<sub>2</sub>-Flamme die ersten Einkristalle der monoklinen B-Form von Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> her. Erst mit diesem Material konnten Douglass und Staritzky<sup>[17]</sup> Raumgruppe, Zellabmessungen und optische Eigenschaften und Cromer<sup>[18]</sup> 1957 die Kristallstruktur der B-Form der Lanthanoidoxide bestimmen. Dieses Beispiel zeigt die Bedeutung hoher Temperaturen für die Gewinnung röntgenographisch einwandfreier Einkristalle.

Ein Nachteil heißer Flammen ist, daß nur solche Stoffe zu verarbeiten sind, die auch bei hohen Temperaturen stabil gegen oxidierende und reduzierende Einflüsse brennender Flammen sind (Verneuil-Verfahren zur Synthese von Rubin und Saphiren). Besonders störend ist auch die extreme thermische Expansion der Verbrennungsgase beim Erhitzen von Raumtemperatur auf 2000–3000 °C; die stark turbulenten Gase blasen dabei alle geschmolzenen Proben aus der heißen Zone heraus.

Bei metallothermischen Reaktionen (Al, Mg, Ca, Zr usw. als Reaktionspartner von Halogeniden und Oxiden) greift das reagierende Metall in viel stärkerem Maße in das chemische Geschehen ein, als dies die heißen Flammen tun; daher bleibt eine präparative Anwendung auf wenige spezielle Beispiele beschränkt, die hier nicht näher erörtert werden sollen. Auch die originelle Methode von Grosse und Conway<sup>[19]</sup> einer Metallpulver/O<sub>2</sub>-Flamme ist nicht weiter ausgebaut worden. In einer interessanten Variante werden mit Metallen beschichtete Trägermaterialien verbrannt („Skating Sun“-Phänomen).

## 2.3. Elektrische Verfahren

### 2.3.1. Elektronenstrahlheizung

Das auf von *Pirani*<sup>[20]</sup> zurückgehende Erhitzen von Metallen durch Elektronenstrahlbeschuß haben *Tiede*<sup>[21]</sup>, *Tiede* und *Birnbräuer*<sup>[22]</sup> sowie *O'Bryan*<sup>[23]</sup> zum Schmelzen von Metallen, Oxiden und Carbiden verwendet. In der Metallurgie wurde dieses inzwischen perfektionierte Verfahren durch die Entwicklung der Hochleistungs-Elektronenkanone (Abb. 2) zur Methode der *Wahl*<sup>[24]</sup>, da sich das Schmelzgut im feldfreien Raum befinden kann. Abbildung 2 zeigt die von *Stephan*<sup>[25]</sup> konstruierte 100 KVA-Anlage; der erzeugte Elektronenstrahl wird durch magnetische Linsen gebündelt und tritt über ein Unterdrucksystem in den feldfreien Raum aus, der gleichfalls auf ca.  $10^{-3}$  mbar evakuiert ist. Der entscheidende Vorteil dieser Technik ist der Schutz der Kathode vor verdampfendem Material, das Unterdrücken störender Glimmentladungen und das gleichzeitige Entgasen und Reinigen des hochschmelzenden Materials. Trotzdem wird diese Methode heute fast nur bei metallischen Werkstoffen benutzt.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß das Erhitzen kleinst Proben im Elektronenmikroskop mit der älteren Technik der Präparation im Feld identisch ist. *Boulesteix* et al.<sup>[26]</sup> haben Einkristalle der A-Form von Lanthanoidoxiden durch Beschuß mit dem Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops auf hohe Temperaturen ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ) erhitzt, um am Elektronenbeugungsbild die Umwandlung der A-Form in die H- und X-Form (Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) zu studieren (siehe Abschnitt 3.3).

### 2.3.2. Lichtbogen

Der elektrische Lichtbogen wird auf sehr viele Arten zur Erzeugung hoher Temperaturen herangezogen. In diesem Abschnitt soll nur die direkte Anwendung des Bogen schmelzens (Erhitzen im Gleichstrombogen) sowie der originelle Bogentransportprozeß beschrieben werden. Die in Tabelle 1 erwähnten Lichtbogen-Plasmabrenner und Lichtbögen als künstliche Sonnen werden in den Abschnitten 3.4 bzw. 3.3 behandelt.

Direktes Erhitzen im Lichtbogen ähnelt dem Elektronenstrahl schmelzen; dabei sind die prinzipiellen Unterschiede, daß

- im Lichtbogen durch den geringen Spannungsbedarf ( $\approx 10$  V) der Kathodenfall sehr klein ist,
- im Lichtbogen die Leistung durch hohe Stromflüsse erzeugt wird,
- die zu erhitzen Stoffe dem im Bogen verdampfenden Material ausgesetzt sind (Hochstrombogen).

Im Hochstrom- oder Beck-Bogen werden lange Anoden flammen von etwa  $7000^{\circ}\text{C}$  erreicht, also weit höhere Temperaturen, als man für übliche Feststoffreaktionen braucht. Mit einem Gleichstrombogen haben *Weir* und *Valkenburg*<sup>[27]</sup>  $\text{BeO}$  mit  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  zur Reaktion gebracht. Dabei entstand z. B.  $\text{BeY}_2\text{O}_4$ , dessen Struktur – ein eigener Bautyp innerhalb der vom Spinell angeführten  $\text{AB}_2\text{O}_4$ -Verbindungen – später *Harris* und *Yakel*<sup>[28]</sup> aufklären konnten. *Miller* und *Daane*<sup>[29]</sup> erhielten niedrige Lanthanoidoxide ( $\text{LnO}_{1.5-x}$ ) durch Bogenschmelzen von  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$ ). Die auf diese Weise erzeugten tieffarbigen Oxide  $\text{GdO}_{1.495}$ ,  $\text{YO}_{1.489}$  und  $\text{LuO}_{1.485}$  enthalten, wie

Dichtemessungen zeigten, ein defektes Sauerstoffteilgitter, was auch in den Formeln zum Ausdruck kommt.

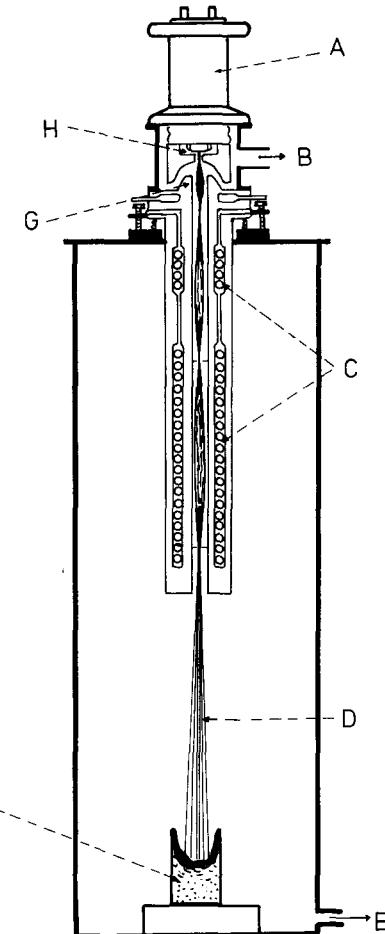


Abb. 2. Prinzip einer Elektronenkanone [25] zum Schmelzen von Metallen im feldfreien Raum. A: Isolator; B: Pumpe für Elektronenkanone; C: magnetische Linsen; D: Elektronenstrahl; E: Pumpe für Präpareraum; F: Präparat; G: Anode; H: Kathode.

Erstaunlich wenig Aufmerksamkeit fand bisher der von *Drabble*<sup>[30]</sup> beschriebene Bogentransportprozeß, der vor allem zur Züchtung größerer Einkristalle – mit Hilfe des Materietransports durch einen Lichtbogen – geeignet ist. Ein vertikal brennender Bogen zwischen einer mit einer Schmelze gefüllten Elektrode und einer zweiten, die den Kristall trägt,

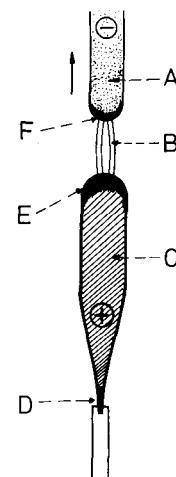


Abb. 3. Schematische Darstellung des Bogentransportprozesses [30] zur Züchtung von Einkristallen durch Materietransport mit einem Lichtbogen. A: Verbrauchselektrode; B: Bogen; C: gewachsener Kristall; D: Impfkristall; E: Anodenschmelze; F: Kathodenschmelze.

wird durch Aufwärtsbewegung der oberen Elektrode stets auf gleicher Länge gehalten (Abb. 3). Über den Bogen hinweg werden aus gesinterten  $\text{CeO}_2$ - oder  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Elektroden an Luft die geschmolzenen Oxide zur Gegenelektrode transportiert, wo sie auf einen Einkristall aufwachsen können (beide Elektroden können durch eine Zusatzheizung temperiert werden). *Drabble*<sup>[30]</sup> untersuchte die Abhängigkeit der Transportrichtung vom chemischen Material; er fand auch, daß Materietransport und -verlust eine Funktion der Bogenlänge sind. Das sorgfältige Konstanthalten der Bogenbedingungen macht diese Methode allerdings zu einem experimentell recht aufwendigen Verfahren.

### 3. Universell anwendbare Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen

Ungleiche größere praktische Bedeutung haben die in der Feststoffchemie seit langem angewendeten konventionellen Widerstandsöfen, die Sonne als natürliche Wärmequelle, die Hochfrequenzenergie in ihrer Anwendung auf elektrische Leiter sowie die Plasmabrenner unterschiedlichster Konstruktion. In neuerer Zeit kommt als für die Feststoffchemie besonders vielversprechende Energiequelle der  $\text{CO}_2$ -Hochleistungs-Laser hinzu. Diese Verfahren sollen hier in chronologischer Reihenfolge besprochen werden.

#### 3.1. Widerstandsheizung

Nur wenige konventionelle Öfen mit Widerstandsheizleitern erreichen eine Temperatur von etwa  $2000^\circ\text{C}$ . Trotz dieser Beschränkung waren einfache elektrische Öfen für viele Jahrzehnte die einzige brauchbare Wärmequelle, mit deren Nachteilen der präparativ arbeitende Chemiker leben mußte. Mit ihnen wurde eine Fülle von Lanthanoidoxiden hergestellt:

- Einfache Mischkristalle:  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ln}'\text{O}_3$  ( $\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Lanthanoid}$ ),
- Perowskite:  $\text{LnLn}'\text{O}_3$ ,
- Verbindungen vom Pyrochlor-Typ:  $\text{M}_2\text{Ln}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{vierwertige Metalle Zr, Th usw.}$ ),
- Heterotype Fluoritphasen:  $\text{MO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ce, Zr, Th, Hf, U usw.}$ ),
- Verbindungen vom Calciumferrat(III)-Typ:  $\text{MLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Eu usw.}$ ),
- Verbindungen der Formel  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$ .

Hinzu kommen Untersuchungen an Zweistoffsystmen zum Wechsel allotroper Modifikationen und über höhere und niedrige Oxidationsstufen sowie Phasen und Phasenbreiten in Systemen Lanthanoid-Sauerstoff. Hier sei auf zusammenfassende Darstellungen<sup>[31-35]</sup> zu diesen Gebieten verwiesen.

Lanthanoid-Oxoerbindungen, z. B. die als Sauerstoffionenleiter bekannten heterotypen Fluoritphasen  $\text{MO}_2 + \text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr, Th, Hf, Ce; Ln} = \text{Lanthanoide und Yttrium}$ ) lassen sich auch selbst als Widerstandsheizleiter in der Hochtemperaturtechnik verwenden. Die im Fluoritgitter kristallisierenden vierwertigen Oxide  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  usw. können auf Gitterplätzen des vierwertigen Elements ein Ion eines dreiwertigen Lanthanoids einbauen; dabei entsteht ein in Sauerstoffatmosphäre besonders gut arbeitender Sauer-

stoffdefektleiter. Dies ist ein Vorzug gegenüber jenen Heizleitern, die bei hohen Temperaturen vor dem korrosiven Sauerstoff geschützt werden müssen. So erreicht ein von *Faucher, Dembinski* und *Anthony*<sup>[36]</sup> beschriebener  $\text{ZrO}_2$ -Heizleiterofen sowohl in inerter als auch in einer Sauerstoff-Atmosphäre etwa  $2500^\circ\text{C}$ . *Gorski* und *Dietzel*<sup>[37]</sup> zeigten jedoch, daß bei derart hohen Temperaturen eine Kontaminierung der Präparate durch  $\text{ZrO}_2$ -Dampf unvermeidbar ist. Zum Starten eines solchen Oxidleiter-Ofens werden die oxidischen Heizleiterrohre auf  $1000-1800^\circ\text{C}$  vorgeheizt, bis aufgrund des sinkenden Widerstands der Stromfluß mit steigender Temperatur stetig zunimmt. Ein wesentlicher Nachteil dieser im Prinzip konventionellen Ofentechnik besteht darin, daß wegen des negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands lokal heiße Zonen im Heizleiter entstehen, die durch Aufschaukeln dieses Effekts bis zur Materialzerstörung führen<sup>[38, 39]</sup>.

Frei von diesen Problemen, aber gefährdet durch Oxidation, sind mit Molybdän- oder Wolframbandwicklung versehene Öfen und oberhalb  $1900^\circ\text{C}$  auch der Graphitheizleiter (Tammann-Ofen). Da auch unter Schutzgas oder Vakuum im Tammann-Ofen oberhalb  $2500^\circ\text{C}$  signifikante Mengen Kohlenstoffdampf erzeugt werden<sup>[40]</sup>, führt man bevorzugt solche Reaktionen aus, in denen C und CO nicht stören; erwähnt seien hier Experimente zur Reduktion von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mit C oder CO durch *Smagina* und *Kutsev* et al.<sup>[41-43]</sup>.

Der Hauptnachteil aller Heizleiterwärmequellen ist jedoch, daß die Energie der Probe immer von außen über ein Schiffchen oder Trägermaterial zugeführt wird. Da die Probe deshalb etwas kälter als die Gefäßwand ist, besteht die Gefahr der Reaktion mit dem Tiegelmaterial.

#### 3.2. Hochfrequenzheizung

Durch Hochfrequenzenergie entstehen in elektrischen Leitern Wirbelströme, die zur Erzeugung hoher Temperaturen ausgenutzt werden können. Die erreichbare Temperatur ist somit lediglich eine Frage des Materials, d. h. der Schmelzpunkte der induktiv erhitzen Reaktionstiegel. *Miller* und *Daane*<sup>[29]</sup> stellten mit dieser Methode die in Abschnitt 2.3.2 bereits erwähnten  $\text{LnO}_{1.5-x}$ -Verbindungen her. Induktionsöfen mit Wolframtiegeln verwendeten *Bedford* und *Catalano*<sup>[44]</sup> für die Untersuchung der Systeme  $\text{Eu-Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm-Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb-Yb}_2\text{O}_3$  zwischen  $1500$  und  $2300^\circ\text{C}$ . *Greedan, Gibb* und *Turner*<sup>[45]</sup> präparierten 1977 mit induktiv aufgeheizten Tiegeln bei  $2200^\circ\text{C}$   $\text{Eu}_3\text{TaO}_6$  mit zwei- und dreiwertigem Europium.

Die Verwendung von Hochfrequenzenergie in Induktionsöfen ist eine relativ alte Arbeitstechnik, die Mitte der sechziger Jahre durch die induktiv betriebenen Plasmabrenner ergänzt wurde (siehe Abschnitt 3.4.2).

#### 3.3. Sonnenöfen und künstliche Sonnen

Einen großen Fortschritt für die Hochtemperatur-Feststoffchemie brachten die Sonnenöfen, die seit 1960 mit Erfolg angewendet werden<sup>[51]</sup>; in Odeillo/Font-Romeu (Laboratoire des Ultra Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique) wird z. B. seit langem eine Anlage im technischen Maßstab betrieben.

Ein Sonnenofen ist genau genommen kein Ofen, sondern ein optisches System, das die Sonnenstrahlen mit Parabol-

spiegeln und Linsen auf ein chemisches Präparat fokussiert (Abb. 4).

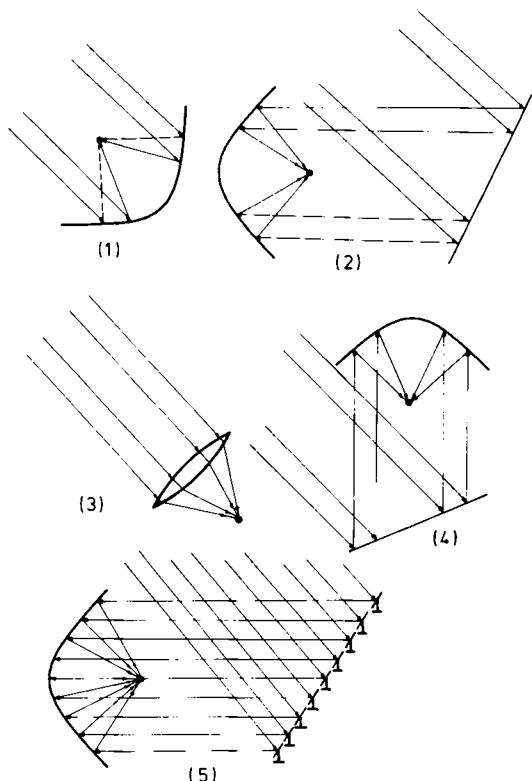


Abb. 4. Typen von Sonnenöfen: (1) Direkter Sonnenofen; (2) horizontaler Heliostat; (3) Typ mit einfachen Linsen; (4) vertikaler Heliostat; (5) Großausführung eines horizontalen Heliostats mit Ausleuchtung des Parabolspiegels durch mehrere Planspiegel.

Die Wirkungsweise von Sonnenöfen, z. B. die Abhängigkeit der Flußdichte vom Brennfleckdurchmesser oder die erreichbaren Temperaturen als Funktion der Apertur des Spiegels, beschreibt *Noguchi*<sup>[46]</sup>. Die Präzision, mit der ein Sonnenofen bei etwa 2700 °C 1 h betrieben werden kann, erreicht den erstaunlichen Wert von  $\pm 10$  °C<sup>[47]</sup>. Sonnenöfen können so konstruiert werden, daß mit ihnen auch Proben unter Schutzgas oder Vakuum erhitzt werden können (Konstruktion von *Laszlo*<sup>[48]</sup> und *Glaser*<sup>[49]</sup>, Abb. 5).

Es sei speziell auf den Abstreifer im Kammerinneren hingewiesen, der verdampftes Material, das die Transmission durch die Schutzglocke beeinträchtigt, mechanisch entfernt. Sonnenöfen für Arbeiten mit kontrollierter Gasatmosphäre beschreiben ebenfalls *Noguchi* et al.<sup>[50]</sup>.

Um einerseits die Abhängigkeit des Experimentators vom Wetter zu beseitigen, und um andererseits die elegante Arbeitstechnik der Energieübertragung durch Strahlung nicht aufgeben zu müssen, wurden die „künstlichen Sonnen“ entwickelt, die anstelle des Sonnenlichts Lichtbögen, Xenon-Hochdrucklampen oder Hochfrequenzplasmabrenner als Energiequellen verwenden. Abbildung 6 zeigt das Prinzip der Energieübertragung durch Fokussierung mit elliptischen und Parabolspiegeln. Um einen Eindruck vom apparativen Aufbau eines solchen Strahlungsofens zu vermitteln, ist in Abbildung 7 eine Konstruktion von *Traverse*<sup>[52]</sup> wiedergegeben; auch bei dieser Versuchsausführung ist das Präparat vom Brennraum des Lichtbogens getrennt, um Kontaminierung durch Elektrodenabbrand zu vermeiden und um Reaktionen in definierter Gasatmosphäre durchführen zu können.

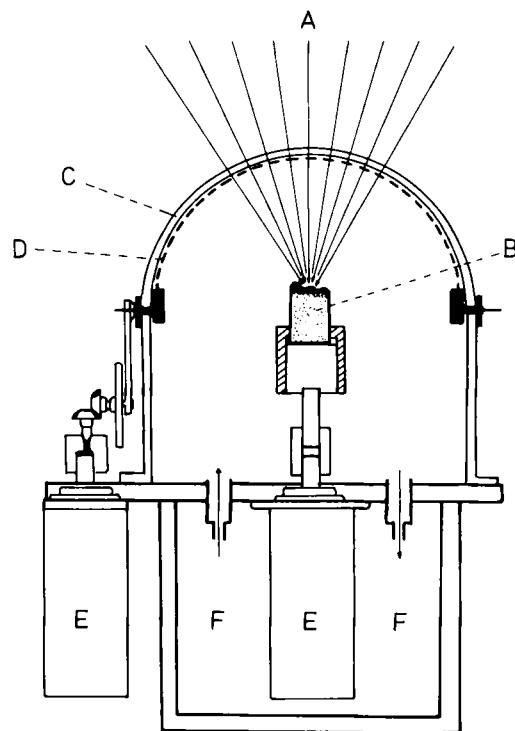


Abb. 5. Festkörperreaktion mit Sonnenöfen in definierter Gasatmosphäre [48, 49] oder unter Vakuum. A: Sonnenlicht; B: Probe; C: Quarzglas; D: Abstreifer; E: Motor; F: Schutzgas oder Vakuum.

Sonnenöfen und künstliche lichtoptische Systeme haben die Erforschung der Hochtemperaturchemie von Lanthano- idoxiden stürmisch vorangetrieben. So bestimmten beispielsweise *Foex*<sup>[53]</sup> und *Noguchi*<sup>[54]</sup> die hoch liegenden Schmelzpunkte der dreiwertigen Oxide mit großer Präzision. *Trombe* et al.<sup>[55]</sup> verwendeten Sonnenöfen zum Zonen-

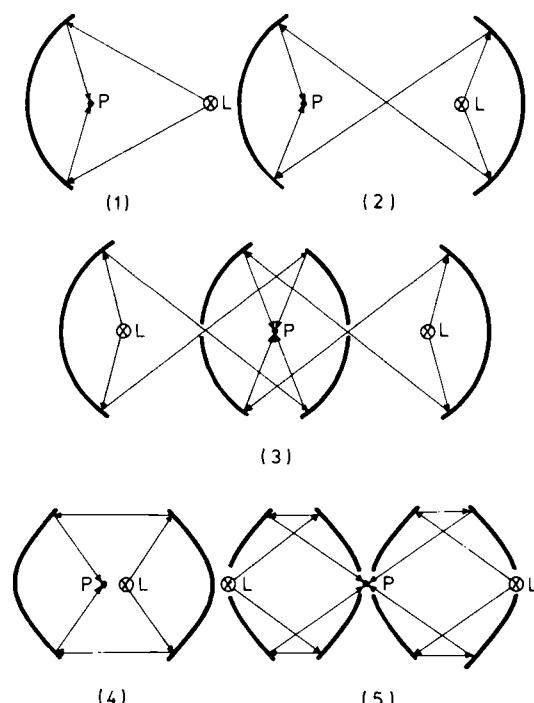


Abb. 6. Prinzipieller Aufbau lichtoptischer Wärmequellen (künstliche Sonnen). (1) Einfacher elliptischer Ofen; (2) doppellelliptischer Ofen; (3) Mehrfachspiegel- system für zwei Lichtquellen mit elliptischen Spiegeln; (4) Doppelspiegelofen mit Parabolspiegeln; (5) Mehrfachspiegelsystem für zwei Lichtquellen mit Parabolspiegeln (P = Präparat; L = Lichtquelle).

schmelzen, Kooy und Courvenberg<sup>[56]</sup> sowie Collongues et al.<sup>[57, 58]</sup> zur Einkristallzüchtung und zum Reinigen von Oxiden. Segui und Trombe<sup>[59]</sup> studierten Verdampfungserscheinungen mit einem Sonnenofen an den Systemen  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ / $\text{TiO}_2$ / $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

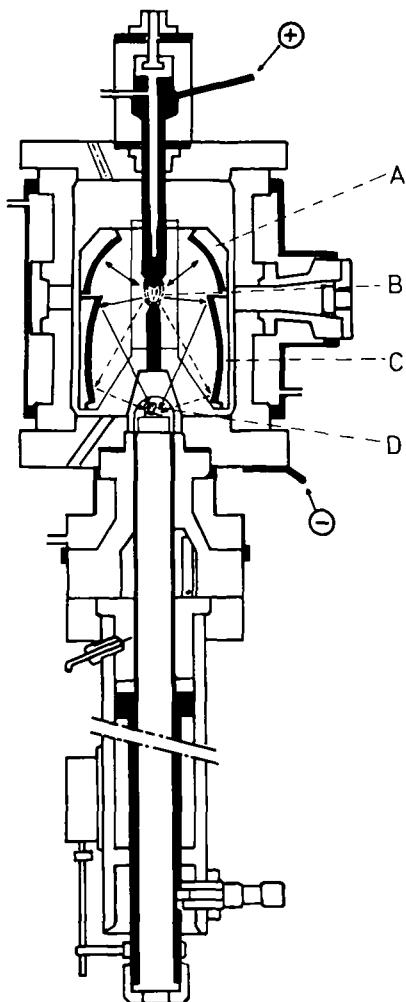


Abb. 7. Schnitt durch einen Lichtbogenofen [52] zur Präparation unter definiter Gasatmosphäre. A: Sphärischer Spiegel; B: Lichtbogen; C: elliptischer Spiegel; D: Probe unter Schutzglocke.

Einen breiten Raum nehmen die Untersuchungen von Zweistoffsystemen ein, z. B. von  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$ )<sup>[60]</sup>,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>[61]</sup>,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ <sup>[62]</sup>,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ / $\text{Gd}_2\text{O}_3$ <sup>[63]</sup>,  $\text{ThO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{Sm}_2\text{O}_3$ <sup>[64-66]</sup>; es wurden die Abkühlungskurven<sup>[67]</sup> der binären Oxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  in dem Temperaturbereich bestimmt, in dem das Goldschmidt-Diagramm (vgl. Abb. 1) noch unsicher war. In heute bereits klassischen Arbeiten ist das in Abbildung 8 wiedergegebene Zustandsdiagramm der dreiwertigen Lanthanoidoxide endgültig aufgeklärt worden, wobei man zwei neue Hochtemperaturformen (H- und X-Form) fand<sup>[68, 69]</sup>. Mit Sonnenöfen wurden auch die allotropen Umwandlungen zwischen A-, B-, C-, H- und X-Form<sup>[68, 70]</sup> und der Einfluß von Erdalkalimetalloxiden auf den Phasenwechsel zwischen C- und B-Form<sup>[71]</sup> studiert. Von Europium existiert ein niederwertiges Oxid  $\text{EuO}$ , das nicht ohne weiteres aus  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  erhalten werden kann; es ist jedoch im Sonnenofen nach Achard<sup>[76]</sup> durch Hochtemperatur-Reduktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  im Hochvakuum zugänglich. Lopato und Kushevskii<sup>[72]</sup> synthetisierten zu Beginn der siebziger Jahre mit Sonnenöfen bei 2090 bis 2240 °C Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ).

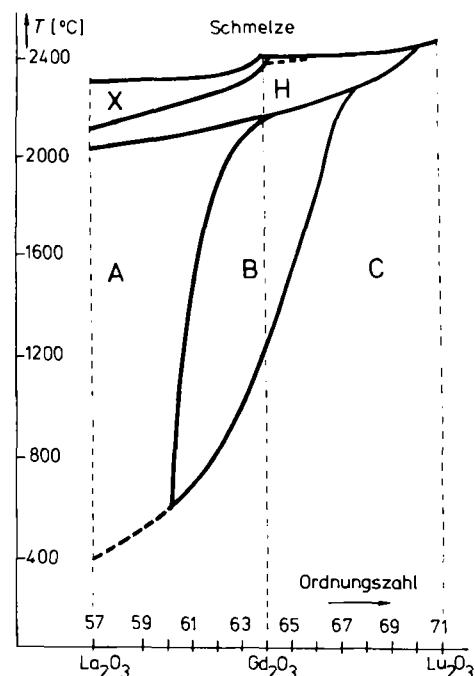


Abb. 8. Zustandsdiagramm der Oxide dreiwertiger Lanthanoide [68, 69] mit den neuen H- und X-Hochtemperaturformen. A-, B-, C-Typ siehe Abschnitt 1.

In der Hochtemperaturchemie besteht grundsätzlich die Schwierigkeit, Wandreaktionen der Probe mit dem Probenträger zu vermeiden. Dies gelingt entweder durch Oberflächenreaktionen auf verpreßtem feinteiligen Material – die oberflächenwirksamen Sonnenöfen eignen sich ebenso dafür wie die  $\text{CO}_2$ -Laser – oder durch eine von Trombe<sup>[73]</sup> entwickelte Technik, das erschmolzene Material in einer Zentrifuge aus dem gleichen chemischen Stoff zu verarbeiten (Abb. 9).

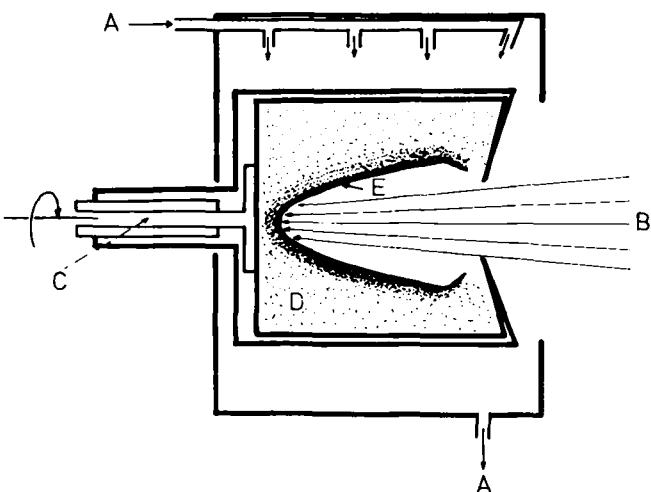


Abb. 9. Prinzip der Hochtemperatur-Zentrifugentechnik [73] zur Vermeidung von Wandreaktionen („Eigentiegelmethode“) beim Erhitzen fester Stoffe mit Strahlungsenergie. A: Kühlung; B: Sonnenlicht; C: Zentrifugenachse; D: feste Phase; E: flüssige Phase.

Der Vorzug dieser Methode ist neben dem Vermeiden von Wandreaktionen die Ausnutzung des Prinzips des schwarzen Strahlers zur genaueren Temperaturmessung des Reaktionsgutes („Schwarze-Körper-Zentrifuge“). Zum Problem der Temperaturmessung sei auf Abschnitt 3.5 verwiesen.

### 3.4. Plasmabrenner

Die heute gebräuchlichen Plasmabrenner lassen sich nach der Art der Plasmaerzeugung einteilen in:

1. Lichtbogen-Plasmabrenner
2. Hochfrequenz-Plasmabrenner
  - a) kapazitive Plasmabrenner
  - b) induktive Plasmabrenner
    - α) offene (Normaldruck-)Plasmabrenner
    - β) geschlossene (Niederdruck-)Plasmabrenner

#### 3.4.1. Der Lichtbogen-Plasmabrenner

Beim Lichtbogen-Plasmabrenner wird durch einen Lichtbogen ein Plasmastrahl erzeugt (Definition des Plasmas siehe [77]). In Abbildung 10 ist das Prinzip eines Metallpulver ver-

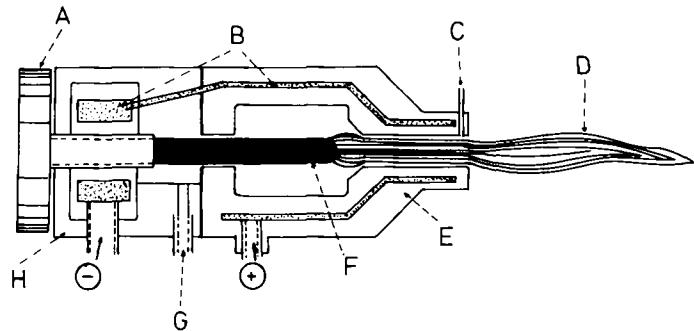


Abb. 10. Prinzip eines Lichtbogen-Plasmabrenners [78] zur Verarbeitung von pulverförmigem Material. A: Verschiebbarer Elektrodenhalter; B: Kühlung; C: Pulverzufuhr; D: Plasma; E: Anode; F: Kathode; G: Brenngaszufuhr; H: Isolator.

arbeitenden Plasmabrenners nach *Wendler*<sup>[78]</sup> wiedergegeben. Zwischen einer Wolfram-Kathode und einer Kupfer-Anode befindet sich ein Hochstrombogen, der von einem Betriebsgas (z. B. Argon oder Stickstoff) durchströmt wird, das dabei in den Plasmazustand übergeht. Die hohe Gasströmung verhindert ein Ansetzen des Bogens an der gekühlten Anode, d. h. die gesamte elektrische Energie wird weitgehend in den Plasmastrahl übertragen. Das physikalische Grundgesetz aller Lichtbogen-Plasmabrenner ist somit der Gerdien-Bogen<sup>[79]</sup>, da die wassergekühlte Anode zur Einschnürung des Plasmastrahls führt (thermischer Pinch-Effekt), womit die Stromstärke und die Temperatur drastisch ansteigen, so daß die hohen Feldstärken zusätzlich einen magnetischen Pinch-Effekt erzeugen. Die erreichbaren Temperaturen liegen bei 8000–50000 °C. Brenner und Arbeitstechniken wurden wiederholt beschrieben<sup>[78, 80–85]</sup>; sie werden jedoch fast nur zur Materialverarbeitung und -bearbeitung, sowie zur Synthese von Molekülverbindungen verwendet. Ein Anwendung in der Festkörperchemie stehen die bei den heißen Flammen geschilderten Probleme (Abschnitt 2.2) und die extrem kurze Verweilzeit von pulverförmigen Proben im heißen Plasmastrahl im Wege.

#### 3.4.2. Hochfrequenz-Plasmabrenner

Von den beiden Möglichkeiten der Übertragung von Hochfrequenzenergie in Plasmen wird zur Erzeugung hoher Temperaturen überwiegend die induktive Ankopplung gewählt (zur Anwendung kapazitiv betriebener Niederdruck-Plasmabrenner sei auf Arbeiten von *Veprek*<sup>[86–91]</sup> verwiesen).

Bei induktiven Hochfrequenzplasmabrennern unterscheidet man zweckmäßigerweise die offenen und die geschlossenen Brenner.

*Offene Hochfrequenz-Plasmabrenner:* Offene, induktiv angekoppelte Hochfrequenz-Plasmabrenner haben *Scholz*<sup>[92]</sup>, *Reed*<sup>[93, 94]</sup> und *Fricke*<sup>[95]</sup> beschrieben (Abb. 11). In Abbildung 11 sind zwei parallel geführte Quarzrohre zu erkennen.

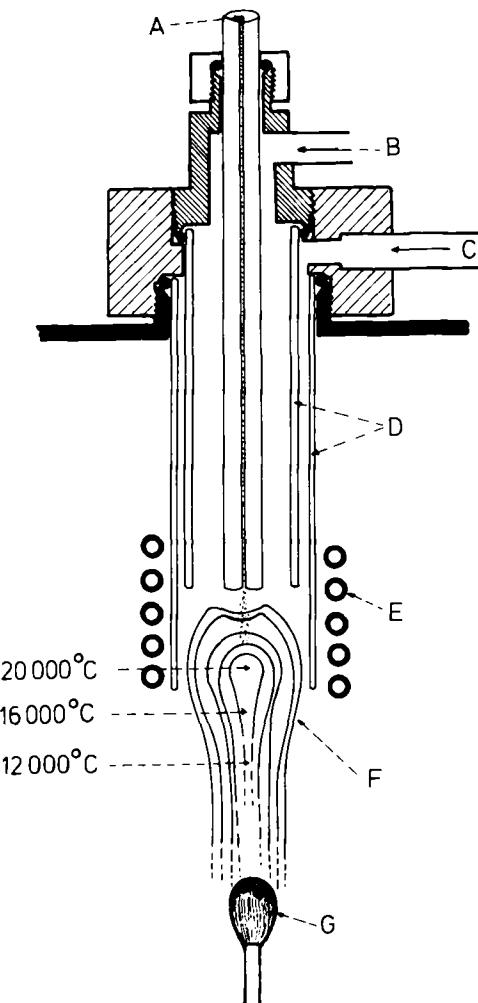


Abb. 11. Prinzip eines offenen (Hochdruck-)Plasmabrenners [93, 94] mit induktiver Ankopplung der Hochfrequenzenergie. A: Substanz + Trägergas; B: Plasmagas; C: Kühlgas; D: Quarzrohr; E: Induktionsspule; F: Plasmawand; G: Kryostat.

die von einer Induktionsspule eines üblichen Hochfrequenzgenerators umgeben sind. Bei einer Arbeitsfrequenz von etwa 1–5 MHz wird durch eine Zündelektrode im Spuleninneren eine Plasmawand (F) gezündet, die gegen Atmosphärendruck, ähnlich den Lichtbogen-Plasmabrennern, ins Freie brennt. Durch die hohe thermische Expansion des Brenngases (Zündgas = Argon, Brenngas = N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Edelgase) wird jedoch die Plasmawand unkontrolliert ausgeblasen. Um dies zu vermeiden, konstruierte *Reed*<sup>[93]</sup> einen Brenner mit tangentialer Zufuhr des Brenngases, so daß in der Seele der Plasmawand ein geringer Unterdruck herrscht. Dadurch strömen ständig Ladungsträger in das Feld der Induktionsspule zurück. Auf diese Weise ist es sogar möglich, konzentrisch feinteiliges Material mit einem Gasstrom in die Plasmawand zu transportieren, wo es mit dem Brenngas reagieren kann<sup>[96]</sup> oder erschmolzen wird und nach dem Verneuil-Verfahren zur Züchtung von Einkristallen dient (vgl. Abb.

11). Reed<sup>[97]</sup> züchtete so zentimetergroße Einkristalle von Saphiren,  $ZrO_2$  und metallischem Niob, da das Brenngas Argon bei geeignetem Versuchsaufbau auch extrem reaktive Stoffe wie Niob vor dem Angriff von  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  usw. schützt. Theta und Lejus<sup>[98]</sup> erhielten 2–3 cm große  $Nd_2O_3$ -Einkristalle mit dem Plasmabrenner-Verneuil-Versfahren, das die Nachteile einer unkontrollierten Gasatmosphäre brennender Flammen nicht kennt. Den gleichen Autoren gelang auch die Herstellung von Einkristallen aus Oxidgemischen:  $CaO$  und  $La_2O_3$  sowie  $Nd_2O_3$  und  $La_2O_3$ .

Varianten des in Abbildung 11 wiedergegebenen induktiven Hochfrequenz-Plasmabrenners sind die Mikrowellen-Plasmabrenner, deren Funktionsweise Scholz<sup>[92]</sup> beschreibt, und die je nach Frequenz bis zu offenen Spitzenentladungen führen. Abbildung 12 zeigt zwei Ausführungen, die wegen der hohen Frequenzen als Hohlraumresonatoren mit koaxialem Aufbau ausgeführt sind. Der Topskreis in Abbildung 12a ist zugleich Anodenschwingkreis; über die Kapazität  $C_1$  wird eine Wellenlängenverkürzung erreicht, und mit  $C_2$  gelingt die Anpassung an die Senderröhre. Abbildung 12b zeigt eine Dipoleinkopplung der hohen Frequenzen von 2400 MHz. Vom Hohlraumresonator, der als Transformatorkreis dient, wird über die Elektrode E die Energie abgenommen und zur Brennerdüse D geleitet. Beide Brennerausführungen stabilisieren die Plasmafackel durch ein schlauchförmig austretendes Brenngas. Für die praktische Anwendung von Mikrowellen-Plasmabrennern sei auf eine Arbeit von Seifert und Kappelt<sup>[99]</sup> aufmerksam gemacht, die sich mit der Einkristallzüchtung von Oxoferaten nach dem modifizierten Verneuil-Versfahren befaßt.

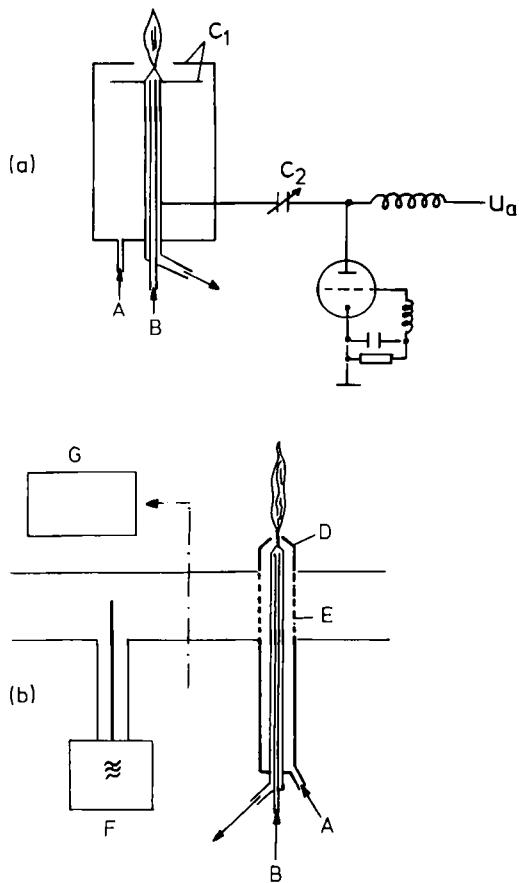


Abb. 12. Funktionsweise offener Plasmabrenner für hohe Frequenzen [92] (a) für mehrere 100 MHz. (b) für 2400 MHz. A: Brenngas; B: Kühlung; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>: Kapazität; D: Düse; E: Elektrode; F: Hochfrequenzgenerator; G: Schnitt.

Den geschilderten Vorzügen der offenen Plasmabrenner stehen für die präparative Festkörperchemie Nachteile gegenüber, die eine Anwendung verhindert und eingeschränkt haben. So erschwert die expansiv brennende Flamme – ebenso wie chemische Flammen – eine Bearbeitung kleiner Probenmengen; Pulverpräparate lassen sich nur strömend der heißen Fackel zuführen, so daß die Verweilzeit im heißen Teil der Plasmaentladung kurz und unkontrolliert ist. Infolge des steilen Temperaturgradienten von etwa 5000 °C innerhalb der Fackel ist eine homogene Reaktionsführung, verbunden mit der Einstellung chemischer Gleichgewichte, praktisch ausgeschlossen. Aus diesem Grunde hat sich der parallel zum offenen Normaldruck-Plasmabrenner entwickelte geschlossene Niederdruck-Plasmabrenner für Festkörperreaktionen besser bewährt.

**Geschlossener Hochfrequenz-Plasmabrenner:** Der Niederdruck-Plasmabrenner hat im Gegensatz zum offenen (Normaldruck-)Typ einen evakuierbaren Brennraum (Abb. 13); die Quarzrohre werden mit Wasser gekühlt (tangentielle Wasserkühlung mit hohem Druckgefälle). Wird nun das innere Rohr auf 0.1–1 mbar evakuiert, zündet bei induktiver Ankopplung eines Hochfrequenzfeldes (1–5 MHz) dort eine ruhig brennende Plasmafackel<sup>[100, 101]</sup>. Zu Tabletten verpreßte Proben befinden sich im inneren gekühlten Rohr auf einer  $MgO$ -Unterlage; stäbchenförmige Preßlinge können koaxial durch Verschieben des Brenners bei feststehender Induktionsspule in die Plasmafackel eingefahren werden. Über die Hochfrequenzleistung und den Restgasdruck ist die Temperatur der Proben ausreichend genau zu steuern. Die Übertragung der Energie vom Plasma auf die Probe geschieht durch Stoß und/oder Strahlung der durch Ionisation und Dissoziation primär gebildeten Spezies sowie der durch Rekombination entstandenen angeregten Moleküle; im Falle guter Eigenhalbleiter erfolgt zusätzlich eine direkte Ankopplung der erhitzen Probe an das Hochfrequenzfeld. Der Vorteil des Niederdruck-Plasmabrenners besteht in der ruhig brennenden, sehr heißen Plasmafackel, im gefahrlosen Arbeiten mit  $H_2$ -Gas oberhalb 3000 °C und in der Energiezufuhr quasi vom Rohrinneren auf die Probe, so daß im Gegensatz zu den konventionellen Öfen die Probe und nicht die Ofenwand der heißeste Punkt im gesamten System ist. Nachteile des geschlossenen Plasmabrenners sind der relativ niedrige Arbeitsdruck, wodurch der thermische Zerfall des Reaktionsproduktes begünstigt wird, und die Begrenzung der einsetzbaren Hochfrequenz-Leistung. Es bedarf bereits bei 12 KVA-Leistung bestimmter konstruktiver Voraussetzungen für die Wasserkühlung der Quarzrohre, um heftige Siedeverzüge zu vermeiden. Ein gewisser Nachteil ist auch darin zu sehen, daß der Niederdruck-Plasmabrenner im thermischen Ungleichgewicht arbeitet, d. h. Elektronen- und Gastemperatur der Plasmafackel können sich um 10<sup>4</sup> °C unterscheiden. Für die Anwendung bei Festkörperreaktionen wurden jedoch bisher keine störenden Einflüsse beobachtet.

Mit dem geschlossenen Plasmabrenner wurden ursprünglich nur röntgenographisch saubere Einkristalle von Lanthanoidoxiden und deren Verbindungen präpariert. Erwähnt sei hier die Züchtung von  $La_2O_3$ - und  $Nd_2O_3$ -Einkristallen<sup>[102, 103]</sup>, deren Struktur sich als komplizierter erwies als dies in früheren Arbeiten<sup>[104, 16, 104]</sup> erkannt werden konnte. Angeregt durch dieses Ergebnis, das Foex und Traverse mit dem Vorliegen einer eingefrorenen metastabilen Hochtemperaturform deuteten, hat Greis<sup>[105]</sup> durch Elektronenbeu-

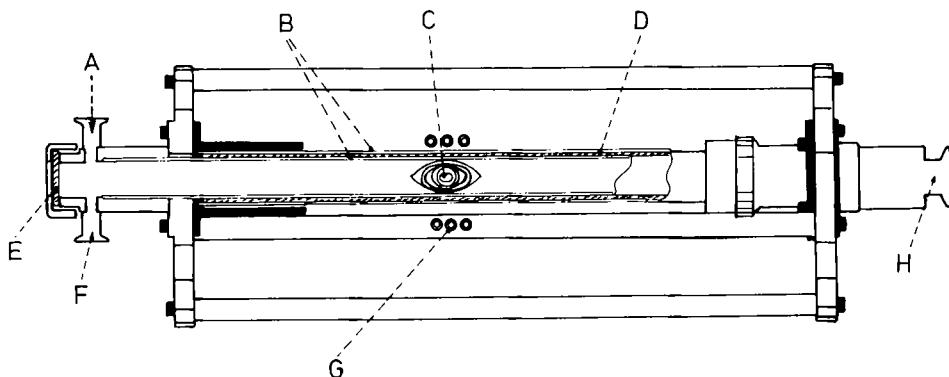


Abb. 13. Prinzip eines geschlossenen (Niederdruck-)Plasmabrenners [100, 101] mit induktiver Ankopplung der Hochfrequenzenergie. Der Brenner ist bei feststehender Induktionsspule horizontal verschiebbar. A: Gaseinlaß (Plasmagas); B: Quarzrohre; C: Plasma; D: Wasserkühlung; E: Fenster; F: Druckkontrolle; G: Induktionsspule; H: Vakuum.

gung relativ niedrig erhitze  $\text{La}_2\text{O}_3$  erneut untersucht, während *Aldebert* und *Traverse*<sup>[106]</sup> die Übergänge zwischen A-, H- und X-Form bei hohen Temperaturen mit Neutronenbeugung studierten. Bedingt durch den relativ kleinen Arbeitsdruck im Niederdruck-Plasmabrenner (0.1–10 mbar) zerfällt bei hohen Temperaturen  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  zu  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ <sup>[107]</sup>, und selbst vom thermisch stabilen  $\text{La}_2\text{O}_3$  können tiefdunkelgrüne bis schwarze Einkristalle erhalten werden<sup>[108]</sup>, deren Färbung durch einen geringen Sauerstoffunterschub ( $\text{LaO}_{1.5-\delta}$ ) hervorgerufen wird. Tempern der schwarzen  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Einkristalle an Luft führt zu regeneriertem farblosen Lanthanoxid.

Die Phasenumwandlung zwischen der monoklinen B- und hexagonalen A-Form im System  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ <sup>[109]</sup> wurde mit Röntgen-Methoden an Einkristallen aus Plasmabrennerreaktionen untersucht. Aus Oxidmischungen entstehen im Niederdruck-Plasmabrenner bei geeigneter Versuchsführung Einkristalle von  $\text{SrTb}_2\text{O}_4$ <sup>[110]</sup>,  $\text{SrY}_2\text{O}_4$ <sup>[111]</sup>,  $\text{LaYbO}_3$ <sup>[112]</sup>,  $\text{LaErO}_3$ ,  $\text{LaLuO}_3$ <sup>[113]</sup>,  $\text{LaZr}_2\text{O}_7$ <sup>[114]</sup> und  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ <sup>[115]</sup>, um nur einige Beispiele von Lanthanoid-Oxometallaten zu nennen.

Watt) und hoher Leistung ( $\geq 450$  Watt) wurde bereits berichtet<sup>[121]</sup>, so daß hier nur das Prinzip einer Feststoffreaktion mit  $\text{CO}_2$ -Laser-Technik wiedergegeben sei. Abbildung 14 zeigt den Strahlengang eines fokussierten Laserstrahls, der eine Probe in beliebiger Atmosphäre auf hohe Temperaturen erhitzt. Linsen und Schutzfenster bestehen aus  $\text{KCl}$ ; durch geeignete Gasführung ist darauf zu achten<sup>[121]</sup>, daß kein verdampfendes Material die Fenster beschlägt, da selbst der dünne Film zur Absorption und damit zur Zerstörung der

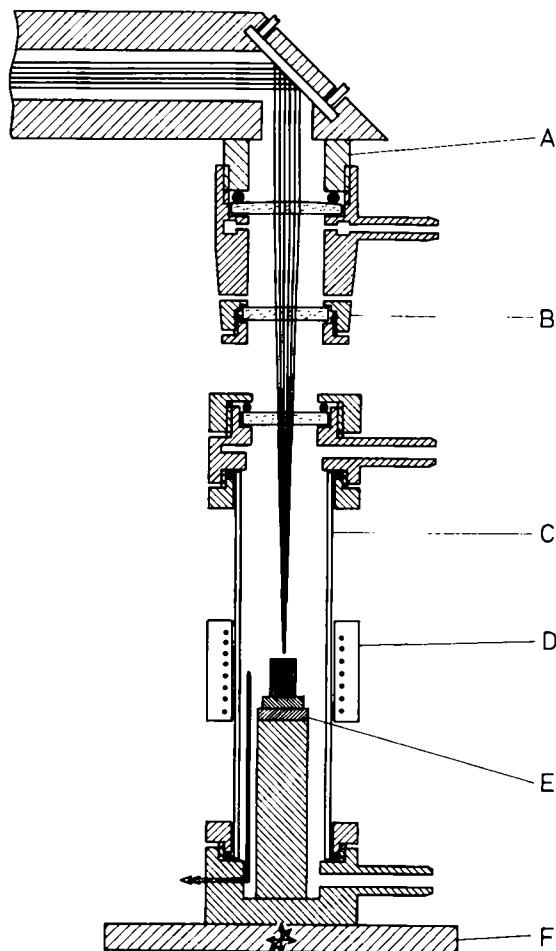


Abb. 14. Schematische Darstellung einer Hochtemperaturreaktion mit  $\text{CO}_2$ -Laser-Energie unter definierter Gasatmosphäre [121]. A: Umlen- und Fokussiereinheit; B: Schutzfenster; C: Probenraum mit Schutzgasatmosphäre; D: Ofen mit Widerstandsheizung; E: Probenträger; F: Dreh-, Kreuz- und Hubtisch.

### 3.5. $\text{CO}_2$ -Laser

Nachdem es gelungen war, die Leistung des von *Patel*<sup>[116]</sup> entwickelten  $\text{CO}_2$ -Lasers durch Zumischen von Stickstoff und Helium<sup>[117–119]</sup> vom Milliwattbereich auf 60–80 Watt pro Meter Entladungslänge zu erhöhen, stand einer Entwicklung von Hochleistungs-Lasern bis in den Kilowattbereich nichts mehr im Wege. (Einzelheiten zur Energieübertragung vom Schwingungszustand des  $\text{N}_2$ -Moleküls auf das Laser-Niveau des  $\text{CO}_2$ -Moleküls, zum Laser-Übergang im  $\text{CO}_2$ -Molekül und über Wirkungsgrad und Leistung siehe<sup>[120]</sup>.) Für die präparative Feststoffchemie ist von Bedeutung, daß die von  $\text{CO}_2$ -Lasern emittierte Strahlung von  $10.6 \mu\text{m}$  praktisch von allen Stoffen absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Damit ähnelt diese Arbeitstechnik derjenigen mit sichtbarem Licht, wie sie bei den lichtoptischen Systemen beschrieben wurde (Abschnitt 3.3). Die aus dem Laser austretende Strahlung wird für präparative Zwecke in der Regel fokussiert ( $\text{KCl}$ ,  $\text{BaF}_2$ - oder  $\text{Ge}$ -Linsen), wobei die Größe des Brennflecks die Leistungsdichte beeinflußt; diese kann jedoch auch durch kontinuierliche und gepulste Leistungsregelung variiert werden. So ist nach eigenen Erfahrungen<sup>[121]</sup> die Größe des Brennflecks nur durch die maximale Leistung des Lasers und die experimentellen Gegebenheiten begrenzt. Über unterschiedliche Arbeitstechniken für Laser mittlerer ( $\approx 150$

Fenster führt. Die Probe kann ferner durch eine Zusatzheizung erwärmt werden, wodurch der Temperaturgradient innerhalb der Probe von  $\Delta T \approx 2000^\circ\text{C}$  auf  $\Delta T \approx 500^\circ\text{C}$  gesenkt werden kann.

Die besondere Stärke der Laser-Technik liegt in ihrer möglichen Anwendung bei hohen Temperaturen und hohen Drücken – Bedingungen also, die den thermischen Zerfall der reagierenden Stoffe häufig zurückdrängen. Die Hochtemperatur-Synthese von Oxometallaten erfordert hohe Drücke des unter diesen Verhältnissen sehr reaktiven Sauerstoffs; bisher kann nur die Laser-Autoklaventechnik<sup>[122]</sup> trotz hoher Präparatetemperaturen eine Reaktion von  $\text{O}_2$  mit dem Druckgefäß vermeiden. Abbildung 15 zeigt einen Autoklaven mit Laserlicht-durchlässigem Fenster; die Probe läßt sich durch ein seitliches Quarzfenster mit einer Fernsehkamera beobachten (weitere Details siehe<sup>[122]</sup>).

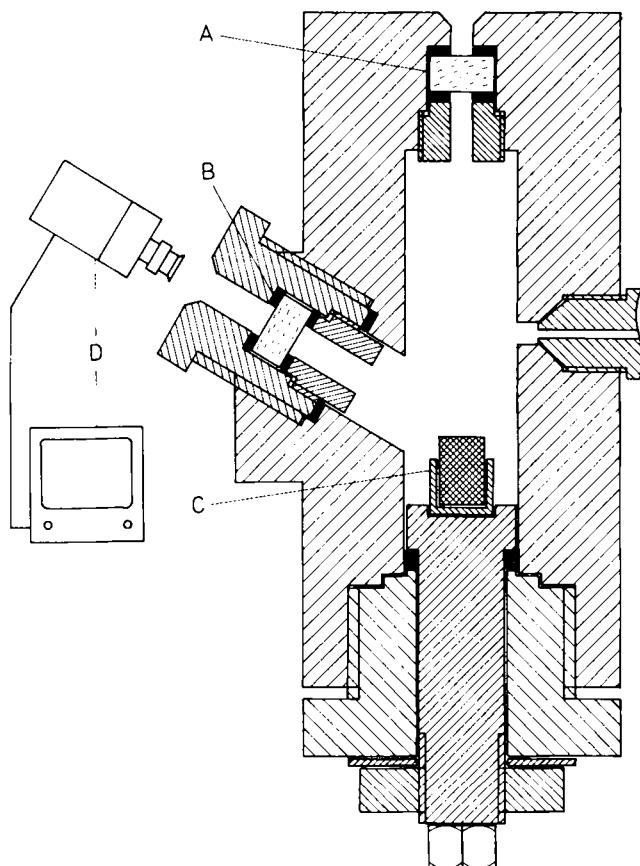


Abb. 15. Prinzip eines Hochdruckautoklaven für  $\text{O}_2$ -Hochdruck-Hochtemperaturreaktionen [122]: A: druckdichtes Laserlicht-durchlässiges Fenster; B: Beobachtungsfenster; C: Präparatenträger mit Feststoffpräparat; D: Fernsehkamera mit Monitor.

Die Vor- und Nachteile der Laser-Technik beeinflussen entscheidend den Ablauf einer Feststoffreaktion. Vorteilhaft sind beispielsweise über lange Versuchszeiten konstant zu haltende hohe Arbeitstemperaturen, beliebige Gasatmosphäre und sehr gute Energieübertragung auf die Probe. Nach Reed<sup>[123, 125]</sup> übertragen heiße Flammen und laminare Argonplasmen  $0.2 \text{ kW/cm}^2$ , Gleichstrombögen  $16 \text{ kW/cm}^2$ , Elektronenstrahlung und Laser jedoch  $10^3 \text{ kW/cm}^2$ . Ein Problem ist, daß die in einer dünnen Oberflächenschicht absorbierte Energie nur schlecht ins Probeninnere transportiert wird, wodurch sich ein extrem steiler Temperaturgradient aufbaut. Dadurch entstehen chemische Ungleichgewichte, und es bilden sich insbesondere metastabile Stoffe. Dieser Nachteil erweist sich als Stärke des Verfahrens, wenn es dar-

um geht, metastabile Hochtemperaturverbindungen zu präparieren. Durch Erhitzen mit Plasmabrennern und anschließendes Abschrecken wurden die metastabilen Verbindungen  $\text{SrCa}_2\text{Sc}_2\text{O}_{12}$ <sup>[126]</sup>,  $\text{SrCa}_2\text{Yb}_{10}\text{O}_{18}$  und  $\text{SrCa}_2\text{Lu}_{10}\text{O}_{18}$ <sup>[127]</sup> synthetisiert. *Foex*<sup>[70, 71]</sup> sowie *Foex* und *Traverse*<sup>[67, 69]</sup> beschreiben verunreinigungsstabilisierte Modifikationen der Lanthanoidoxide. So können z. B.  $\text{CaO}$  oder  $\text{SrO}$  in weiten Grenzen (von einigen Mol-% bis zu molaren Konzentrationen) die kubische C- in die monokline B-Form umwandeln. Die mit Plasmabrennern und  $\text{CO}_2$ -Lasern durchgeföhrten Hochtemperaturreaktionen zeigen, daß sich zwar kleine Anteile von  $\text{CaO}$  in Lanthanoidoxiden unter Stabilisierung der monoklinen B-Form „lösen“; übersteigt der Anteil an  $\text{CaO}$  z. B. in  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  7%, dann entsteht eine neue, metastabile Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Ho}_2\text{O}_5$ <sup>[128]</sup>. In deren eigenständigen Koordinationspolyedern ist die Lage der Metallatome zufällig identisch mit der in der monoklinen B-Form; in den zitierten Arbeiten wurde deshalb aufgrund von Röntgen-Pulveraufnahmen das Vorliegen der monoklinen Kristallform der Lanthanoidoxide angenommen.

Interessant ist ferner, daß bei hohen Temperaturen der bei Lanthanoid-Oxoverbindungen üblicherweise stabile Calciumferrat(III)-Typ ( $\text{MLn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) im Bereich der leichten Lanthanoide instabil wird. Mit der Laser-Technik kann man die metastabilen Substanzen  $\text{Sr}_3\text{Nd}_4\text{O}_9$ <sup>[129]</sup> und  $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$ <sup>[130]</sup> synthetisieren; in ihnen sind  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Nd}^{2+}$  nahezu bzw.  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{La}^{3+}$  total statistisch auf die Metallpositionen verteilt. Hier wird ein charakteristischer Aspekt der Kristallchemie metastabiler Lanthanoidverbindungen erkennbar.

Die  $\text{CO}_2$ -Laser-Technik ermöglicht gefahrloses Arbeiten unter Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen  $> 3000^\circ\text{C}$ , womit niedervalente Oxoverbindungen wie  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  und  $\text{Sm}_2\text{CoO}_4$ <sup>[131]</sup> mit  $\text{Co}^{2+}$  sowie  $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$  und  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ <sup>[132, 133]</sup> mit einem Anteil an  $\text{V}^{2+}$  zugänglich werden. Durch hohe  $\text{O}_2$ -Partialdrücke über dem Reaktionsprodukt können bei hohen Temperaturen Einkristalle thermisch instabiler Verbindungen<sup>[134]</sup> synthetisiert oder höhere Oxidationsstufen, z. B.  $\text{Ni}^{3+}$  in  $\text{SrLaNiO}_4$ <sup>[135]</sup>, stabilisiert werden.

Zur Temperaturmessung ist anzumerken, daß mit Ausnahme der Laser- und Elektronenstrahltechnik alle anderen im sichtbaren Bereich emittierenden Wärmequellen (Flammen, Öfen, Plasmabrenner, Lichtbögen, Sonnenöfen usw.) erhebliche Probleme bei der exakten Messung der Oberflächentemperatur aufwerfen. Die elegante pyrometrische Temperaturmessung setzt den schwarzen Strahler voraus, d. h. das Verhältnis von emittierter zu absorbiert Strahlung ist gleich der Intensität des schwarzen Strahlers. Dies gilt für die meisten Stoffe mit einem Absorptionskoeffizienten  $< 1.0$  nicht, wodurch aufwendige Eichmessungen erforderlich sind (vgl. [52]). Der  $\text{CO}_2$ -Laser emittiert jedoch im IR-Bereich; als partiell reflektierte Strahlung wird diese bei pyrometrischer Messung im sichtbaren Bereich nicht registriert. Aus der Eigenemission der Probe kann somit ihre Oberflächentemperatur ermittelt werden.

#### 4. Ausblick

Neue Methoden zur Erzeugung und experimentellen Anwendung hoher Temperaturen im chemischen Laboratorium haben neue Synthesewege erschlossen und die Herstellung der für die Strukturermittlung so wichtigen Einkristalle er-

leichtert. Viele bei „niedrigen“ Temperaturen nicht synthetisierbare Verbindungen werden jetzt zugänglich, wobei gerade die metastabilen Hochtemperaturverbindungen von großem Interesse sind. So zeichnen sich die bisher untersuchten metastabilen Stoffe durch daltonide Zusammensetzungen aus; im Mikrobereich werden jedoch beachtliche Abweichungen gefunden. Man beobachtet partiell und total statistische Besetzung von Punktlagen mit Metallionen unterschiedlichster Ladung und Elektronenzustände. Hinzu kommen Unterbesetzungen bestimmter Bereiche der Metall-Teilgitter und Stabilisierungseffekte ausgewählter Kristallstrukturen durch Einbau von Verunreinigungen. Diese bei sorgfältigen Strukturuntersuchungen beobachtbaren Besonderheiten der metastabilen Oxometallate verleiten zu Spekulationen über deren mögliche physikalische Eigenschaften. So könnte ein Mischen von Metallionen mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung auf bestimmten Punktlagen, d. h. in bestimmter Mikrosymmetrie, für magnetische Untersuchungen interessant sein. Metastabile Oxoverbindungen lassen innerhalb ihres Stabilitätsbereiches eventuell eine besonders kleine Elektronenaustrittsarbeit erwarten, und auch auf dem Gebiet der Fluoreszenzphänomene fester Körper dürften sich Anregungen zu neuen Experimenten ergeben, die über die Untersuchung dotierter Reinststoffe hinausgehen. Unter geschickter Ausnutzung der thermischen Labilität aller Stoffe bei sehr hohen Temperaturen können neue nichtstöchiometrische Verbindungen und Phasen gewonnen werden. Speziell die leichte Handhabung atomarer Gase in Plasmabrennern und die Anwendung von Wasserstoff an extrem heißen Probenoberflächen (bei Beschuß mit  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlen) eröffnen neue Wege zu niedervalenten Verbindungen. Aus Oxometallaten mit jenseits der 1. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems angesiedelten Metallen in niedrigen Oxidationsstufen können auch „anionenarme“ Verbindungen entstehen, die sich durch extrem kleine Koordinationszahlen der Metallionen auszeichnen. Verbindungen dieser Art bilden den wissenschaftlich reizvollen Übergang zu den metallreichen Sub- und Clusterverbindungen.

Interessant für Hochtemperaturchemiker ist schließlich auch, wie technisch bereits realisierbare Methoden eines Tages Eingang in die präparative Chemie finden werden. Es kann an Kernenergie oder energiereiche schwere Teilchen gedacht werden, die nicht wie bisher zur Strahlenerzeugung, sondern in Kombination mit bekannten Methoden zur Hochtemperatur-Strahlungssynthese eingesetzt werden. Aus diesem Grund sind auch heute noch viele Hochtemperaturchemiker gespannt, auf welche Weise methodisch das Gebiet der Hochtemperaturchemie erweitert und bereichert wird.

Eingegangen am 1. September 1980 [A 345]

- leichtert. Viele bei „niedrigen“ Temperaturen nicht synthetisierbare Verbindungen werden jetzt zugänglich, wobei gerade die metastabilen Hochtemperaturverbindungen von großem Interesse sind. So zeichnen sich die bisher untersuchten metastabilen Stoffe durch daltonide Zusammensetzungen aus; im Mikrobereich werden jedoch beachtliche Abweichungen gefunden. Man beobachtet partiell und total statistische Besetzung von Punktlagen mit Metallionen unterschiedlichster Ladung und Elektronenzustände. Hinzu kommen Unterbesetzungen bestimmter Bereiche der Metall-Teilgitter und Stabilisierungseffekte ausgewählter Kristallstrukturen durch Einbau von Verunreinigungen. Diese bei sorgfältigen Strukturuntersuchungen beobachtbaren Besonderheiten der metastabilen Oxometallate verleiten zu Spekulationen über deren mögliche physikalische Eigenschaften. So könnte ein Mischen von Metallionen mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung auf bestimmten Punktlagen, d.h. in bestimmter Mikrosymmetrie, für magnetische Untersuchungen interessant sein. Metastabile Oxoverbindungen lassen innerhalb ihres Stabilitätsbereiches eventuell eine besonders kleine Elektronenaustrittsarbeit erwarten, und auch auf dem Gebiet der Fluoreszenzphänomene fester Körper dürften sich Anregungen zu neuen Experimenten ergeben, die über die Untersuchung dotierter Reinststoffe hinausgehen. Unter geschickter Ausnutzung der thermischen Labilität aller Stoffe bei sehr hohen Temperaturen können neue nichtstöchiometrische Verbindungen und Phasen gewonnen werden. Speziell die leichte Handhabung atomarer Gase in Plasmabrennern und die Anwendung von Wasserstoff an extrem heißen Probenoberflächen (bei Beschuß mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlen) eröffnen neue Wege zu niedervalenten Verbindungen. Aus Oxometallaten mit jenseits der 1. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems angesiedelten Metallen in niedrigen Oxidationsstufen können auch „anionenarme“ Verbindungen entstehen, die sich durch extrem kleine Koordinationszahlen der Metallionen auszeichnen. Verbindungen dieser Art bilden den wissenschaftlich reizvollen Übergang zu den metallreichen Sub- und Clusterverbindungen.

Interessant für Hochtemperaturchemiker ist schließlich auch, wie technisch bereits realisierbare Methoden eines Tages Eingang in die präparative Chemie finden werden. Es kann an Kernenergie oder energiereiche schwere Teilchen gedacht werden, die nicht wie bisher zur Strahlenerstörung, sondern in Kombination mit bekannten Methoden zur Hochtemperatur-Strahlungssynthese eingesetzt werden. Aus diesem Grund sind auch heute noch viele Hochtemperaturchemiker gespannt, auf welche Weise methodisch das Gebiet der Hochtemperaturchemie erweitert und bereichert wird.

Eingegangen am 1. September 1980 [A 345]

[1] M. W. Shafer, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 42, 152 (1959).  
[2] R. S. Roth, S. J. Schneider, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A 64, 309 (1960).  
[3] J. Warshaw, R. Roy, J. Phys. Chem. 65, 2048 (1961).  
[4] V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. No. 2 (1926).  
[5] Zur Definition des Begriffs Hochtemperaturchemie vgl. a) E. Ryshkewitsch in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. Band 2/1. Urban und Schwarzenberg, München 1961, S. 985; b) R. J. Thorn, Annu. Rev. Phys. Chem. 17, 83 (1966); c) P. Goldfinger, Adv. High Temp. Chem. 1, 1 (1967).  
[6] M. Klein, P. Rudman, Phil. Mag. 14, 1199 (1966).  
[7] P. de Carli, J. Jamieson, J. Chem. Phys. 31, 1675 (1959).  
[8] Y. Kimura, J. Appl. Phys. (Tokyo) 2, 312 (1963).  
[9] G. A. Adurov, G. V. Novikov, N. S. Ovanesyan, V. A. Trukhanov, V. M. Sheman, Fiz. Tverd. Tela 11, 1988 (1969).  
[10] S. S. Batsanov, E. S. Zolotova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 180, 93 (1968).  
[11] S. S. Batsanov, N. A. Shestakova, V. P. Stupnikov, G. S. Litvak, V. M. Nigmatullina, Dokl. Akad. Nauk SSSR 185, 330 (1969).  
[12] S. S. Batsanov, V. F. Lyachowa, E. M. Moroz, Zh. Neorg. Khim. 16, 231 (1971).  
[13] S. S. Batsanov, A. A. Deribas, G. N. Kustova, Zh. Neorg. Khim. 12, 2283 (1967).  
[14] W. H. Zachariasen, Z. Phys. Chem. 123, 134 (1926).  
[15] L. Pauling, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. A 69, 415 (1928).  
[16] W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. A 70, 187 (1929).  
[17] R. M. Douglas, E. Staritzky, Justus Liebigs Ann. Chem. 552, 28 (1956).  
[18] D. T. Cromer, J. Phys. Chem. 61, 753 (1957).  
[19] A. V. Grosse, J. B. Conway, Ind. Eng. Chem. 50, 663 (1958).  
[20] M. von Pirani, DRP 188466 (1905).  
[21] E. Tiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2229 (1913).  
[22] E. Tiede, E. Birnbrauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 87, 129 (1914).  
[23] H. M. O'Bryan, Rev. Sci. Instrum. 5, 125 (1914).  
[24] H. Gruber, Z. Metallk. 52, 291 (1961).  
[25] H. Stephan, Umsch. Wiss. Tech. 60, 211 (1960).  
[26] C. Boulesteix, P. Caro, M. Gasner, Ch. H. la Blanchetais, G. Schiffmacher, Proc. Colloq. Int. C. N. R. S. 205, 361 (1971).  
[27] C. E. Weir, A. V. Valkenburg, J. Res. Natl. Bur. Stand. A 64, 103 (1960).  
[28] L. A. Harris, H. L. Yake, Acta Crystallogr. 9, 1025 (1956).  
[29] A. E. Miller, A. H. Daane, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1955 (1965).  
[30] J. Drabble, J. Cryst. Growth 3, 804 (1968).  
[31] G. Brauer, Prog. Sci. Technol. Rare Earths 1, 152 (1964).  
[32] G. Brauer, Prog. Sci. Technol. Rare Earths 2, 312 (1966).  
[33] C. Keller, MTP Int. Rev. Sci. Ser. 1, 7, 47 (1972).  
[33a] A. K. Gschneidner, L. Eyring: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 3. North-Holland, Amsterdam 1979.  
[34] L. Eyring in [33a], S. 337.  
[35] D. J. M. Bevan, E. Summerville in [33a], S. 401.  
[36] M. Faucher, K. Dembinski, A.-M. Anthony, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 6, 17 (1969).  
[37] W. Gorski, A. Dietzel, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 6, 105 (1969).  
[38] W. H. Davenport, S. S. Kistler, W. M. Wheildon, O. J. Whitemore, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 33, 333 (1950).  
[39] R. F. Geller, J. Am. Ceram. Soc. 33, 339 (1950).  
[40] E. A. Ballik, D. A. Ramsay, Astrophys. J. 137, 61 (1963).  
[41] E. I. Smagina, V. S. Kutsev, B. F. Ormont, Zavod. Lab. 10, 1249 (1956).  
[42] E. I. Smagina, V. S. Kutsev, Zavod. Lab. 14, 511 (1962).  
[43] V. S. Kutsev, E. I. Smagina, R. N. Morzheedova, Russ. J. Inorg. Chem. 8, 543 (1963).  
[44] R. G. Bedford, E. Catalano, J. Solid State Chem. 3, 112 (1971).  
[45] J. E. Greedan, H. F. Gibbs, C. W. Turner, Inorg. Chem. 16, 332 (1977).  
[46] T. Noguchi, Adv. High Temp. Chem. 2, 236 (1969).  
[47] T. Noguchi, M. Mizuno, T. Kozuka, M. Yoshida, T. Yamamoto, Nagoya Kogyo Gijutsu Shikenho Hokoku 14, 28 (1965).  
[47a] U. N. Conf. New Sources of Energy, Rom 1961. III-F. United Nations, New York 1964. E/3577/rev. 1. Doc. ST/ECA/72.  
[48] T. S. Laszlo in [47a], S. 5.  
[49] P. E. Glaser in [47a], S. 16.  
[50] T. Noguchi, M. Mizuno, N. Nakayama, H. Hayashi in [47a], S. 57.  
[51] T. S. Laszlo: Imaging Furnace Techniques. Wiley, New York 1965.  
[52] J. P. Traverse: Thèse, Université de Grenoble 1971.  
[53] M. Foex, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3, 309 (1966).  
[54] T. Noguchi, M. Mizuno, Sol. Energy 11, 90 (1967).  
[55] F. Trombe, M. Foex, Ch. L. Blanchetais in [47a], S. 35.  
[56] G. Kooy, H. J. Courvenberg, Philips Tech. Rundsch. 23, 161 (1962).  
[57] A. Revcolevski, R. Collongues, C. R. Acad. Sci. 266, 1767 (1968).  
[58] M. Saurat, A. Revcolevski, R. Collongues, C. R. Acad. Sci. 271, 58 (1970).  
[59] M. Segui, F. Trombe, C. R. Acad. Sci. 267, 1039 (1968).  
[60] J. A. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex, J. Solid State Chem. 17, 171 (1976).  
[61] A. Rouanet, C. R. Acad. Sci. 267, 395 (1968).  
[62] A. Rouanet, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 8, 161 (1971).  
[63] A. Rouanet, M. Foex, C. R. Acad. Sci. 267, 873 (1968).  
[64] C. Keller, U. Berndi, H. Engerer, L. Leitner, J. Solid State Chem. 4, 453 (1972).  
[65] A. M. Diness, R. Roy, J. Mater. Sci. 4, 613 (1969).  
[66] S. Sibiede, M. Foex, J. Nucl. Mater. 56, 229 (1975).  
[67] M. Foex, J. P. Traverse, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 3, 429 (1966).  
[68] M. Foex, J. P. Traverse, C. R. Acad. Sci. 262, 636 (1966).  
[69] M. Foex, J. P. Traverse, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 89, 184 (1966).  
[70] M. Foex, Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 313 (1965).  
[71] M. Foex, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 88, 521 (1965).  
[72] L. M. Lopato, A. E. Kushevskii, Ukr. Khim. Zh. 39, 7 (1973).  
[73] F. Trombe, Rev. Hautes Temp. Refract. 1, 5 (1964).  
[74] B. Seltow, J. A. Sheward, J. Mater. Sci. 4, 302 (1969).  
[75] A. V. Grosse, P. J. McGonigal, W. J. Murphy, C. S. Stokes, Mater. Res. Stand. 5, 173 (1965).  
[76] J. Achard in [47a], S. 108.  
[77] H. Maeker, Chem.-Ing.-Tech. 42, 629 (1968).  
[78] F. Wendler, Elektrotech. Z. 15, 6 (1963).  
[79] H. Gerdien, A. Lotz, Z. Tech. Phys. 4, 157 (1923).

- [80] G. Hessler, Z. Maschinenmarkt Nr. 93 (1960).
- [81] H. Meyer, Umschau 23, 713 (1961).
- [82] M. Thorpe, Res. Dev. Mag. 12, 79 (1961).
- [83] F. Wendler, G. Nette, Elektrotech. Z. A 85, 737 (1964).
- [84] F. Wendler, Jahrb. Oberflächentechn. 20, 233 (1964).
- [85] U. Landi, Chem.-Ing.-Tech. 42, 617 (1970).
- [86] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, Z. Naturforsch. A 24, 2025 (1969).
- [87] S. Vepřek, Proc. Xth Int. Conf. Phenomenes in Ionized Gases, Oxford 1971.
- [88] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, J. Cryst. Growth 9, 266 (1971).
- [89] S. Vepřek, Habilitationsschrift, Universität Zürich 1977.
- [90] C. Braganza, H. Stüssi, S. Vepřek, J. Nucl. Mater. 87, 331 (1979).
- [91] C. Braganza, S. Vepřek, E. Wirs, H. Stüssi, M. Textor, Proc. 4th Int. Symp. pos. Plasma Chemistry, Zürich 1979.
- [92] O. Scholz, Elektrotechnik 42, 288 (1960).
- [93] T. B. Reed, J. Appl. Phys. 32, 821 (1961).
- [94] T. B. Reed, Adv. High Temp. Chem. 1, 259 (1967).
- [95] H. W. Fricke, Glas Instrum.-Tech. 9, 49 (1965).
- [96] K. Harl, Chem.-Ing.-Tech. 39, 1253 (1967).
- [97] T. B. Reed, J. Appl. Phys. 32, 2534 (1961).
- [98] R. Theta, A. M. Lejus, Rev. Chim. Miner. 11, 27 (1974).
- [99] G. Seifert, R. Kappelt, Exp. Tech. Phys. 13, 124 (1965).
- [100] Hk. Müller-Buschbaum, Habilitationsschrift, Universität Gießen 1966.
- [101] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 30 (1967).
- [102] Hk. Müller-Buschbaum, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 340, 232 (1965).
- [103] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 6 (1966).
- [104] L. Pauling, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. A 69, 415 (1928).
- [105] O. Greis, Interner Bericht: The Flinders University of South Australia 1978.
- [106] P. Aldebert, J. P. Traverse, Mater. Res. Bull. 14, 303 (1979).
- [107] E. Hubbert-Palella, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 145 (1968).
- [108] Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 895 (1968).
- [109] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 41 (1967).
- [110] E. Palella, Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1425 (1968).
- [111] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 138 (1968).
- [112] Hk. Müller-Buschbaum, Ch. Teske, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 255 (1969).
- [113] Hk. Müller-Buschbaum, P.-H. Graebner, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 158 (1971).
- [114] H.-J. Deiseroth, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 152 (1970).
- [115] Hk. Müller-Buschbaum, K. Scheunemann, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1091 (1973).
- [116] C. K. N. Patel, Phys. Rev. 136, 1187 (1964).
- [117] C. K. N. Patel, P. K. Tien, J. H. McFee, Appl. Phys. Lett. 7, 290 (1965).
- [118] T. G. Roberts, G. J. Hutcheson, J. J. Ehrlich, W. L. Hales, T. A. Barr, J. Quant. Electronics QE-3, 605 (1967).
- [119] K. Gürs, Z. Angew. Phys. 25, 379 (1968).
- [120] H. Pausch, Dissertation, Universität Kiel 1976.
- [121] Hk. Müller-Buschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. B 34, 371 (1979).
- [122] Hk. Müller-Buschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. B 34, 375 (1979).
- [123] T. B. Reed: Directed Heating with Atoms, Electrons and Photons. ASM Tech. Dep. New York 9.1.61 (1962).
- [124] T. B. Reed, Proc. Natl. Electron Conf. XIX, Chicago 1963, S. 654.
- [125] T. B. Reed, Sci. Ind. (Eindhoven) 12, 1 (1965).
- [126] Hk. Müller-Buschbaum, W. Muschick, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 209 (1975).
- [127] W. Muschick, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 31, 1064 (1976).
- [128] W. Muschick, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 32, 495 (1977).
- [129] A.-R. Schulze, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 48 (1980).
- [130] A.-R. Schulze, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [131] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, im Druck.
- [132] D. Chales de Beaulieu, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [133] D. Chales de Beaulieu, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 35, im Druck.
- [134] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 184 (1976).
- [135] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 34, 378 (1979).

## Ternäre Sulfide: Ein Modellfall für den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Magnetismus

Von Welf Bronger<sup>[\*]</sup>

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Magnetismus ermöglichen einen Einblick in die Bindungsverhältnisse fester Stoffe. Als Modellsubstanzen eignen sich Verbindungen, bei denen durch Einlagerung diamagnetischer Kationen die bei Übergangsmetallverbindungen allgemein auftretenden kollektiven Bindungen gezielt abgebaut werden. Diese Voraussetzungen erfüllen ternäre Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung  $A_xM_yS_z$  mit  $A \triangleq$  Alkalimetall und  $M \triangleq$  Übergangsmetall.

### 1. Einleitung

Wenn man die Metallchalcogenide nach der Anordnung der Metalle im Periodensystem der Elemente betrachtet, so fallen an den Stellen des Einschubs der Übergangsmetalle krasse Eigenschaftsänderungen auf. Beispielsweise haben die Sulfide der Hauptgruppenmetalle weitgehend salzartigen, die der Übergangselemente dagegen schon oft kovalent-metallischen Charakter. Bemerkenswert ist zudem, daß im Übergangsgebiet Strukturen mit deutlich anisotropen Atomanordnungen auftreten: So repräsentiert bei den  $MX_2$ -Verbindungen der Metalle der vierten Periode ( $M \triangleq$  Metall,  $X \triangleq$  Chalkogen) der CuS-Typ einen Übergang zu einer

Schichtenstruktur, der CuTe-Typ, der auch bei den Eisenchalcogeniden an der Grenze zu den salzartigen Manganverbindungen auftritt, eine reine Schichtenstruktur. Diese Strukturtypen leiten zum NiAs-Typ über, der bei den Übergangsmetallchalcogeniden weit verbreitet ist. Bei diesem Typ werden die Metallatome in die Oktaederlücken von hexagonal gepackten Schichten aus Schwefel-, Selen- oder Telluratomen mit relativ kurzen Metall-Metall-Abständen in Richtung der c-Achse eingebaut – es resultiert eine Struktur, die für metallische Bindungen geradezu prädestiniert ist.

Ein entsprechendes Bild findet man auch bei den  $MX_2$ -Verbindungen: Der anisotrope Aufbau, der Übergänge von vorwiegend salzartigen zu vorwiegend kovalent-metallischen Bindungen ermöglicht, ist hier durch die Schichtenstruktur des  $CDI_2$ -Typs realisiert. Ein Beispiel sind die in diesem Typ kristallisierenden Dichalkogenide  $TiS_2$ ,  $TiSe_2$  und  $TiTe_2$ .

[\*] Prof. Dr. W. Bronger  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen