

Synthese von TiNF und Strukturbestimmung durch Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung^{**}

Von Claus Wüstefeld, Thomas Vogt, Ulrich Löchner,
Joachim Strähle* und Hartmut Fueß*

Synchrotronstrahlung ermöglicht durch hohe Intensität und geringe Divergenz die Aufnahme von Pulverdiagrammen mit hoher Auflösung. Wir berichten hier über die Darstellung und Strukturanalyse von TiNF, das nach Andersson^[1] ein Pseudooxid ist, da N³⁻ und F⁻ formal zwei O²⁻ ersetzen.

Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung bot sich als Methode zur Strukturuntersuchung an, da nur wenig Substanz zur Verfügung stand und möglicherweise sehr geringe Abweichungen der Gittersymmetrie von der einer hochsymmetrischen Oxidstruktur zu erwarten waren sowie eventuell auftretende Überstrukturreflexe im Falle einer Ordnung der N- und F-Ionen im Anionengitter durch das ausgezeichnete Signal-Rausch-Verhältnis sichtbar werden sollten. Außerdem ermöglicht die mathematische Beschreibung der Bragg-Reflexe die Strukturverfeinerung anhand der Pulverdaten durch Anwendung der Rietveld-Methode^[4].

TiNF wurde durch Ammonolyse von aktiviertem (NH₄)₂TiF₆ synthetisiert^[2]. Zur Aktivierung des Fluorometallats sind zwei Reaktionsschritte notwendig: Zunächst wird (NH₄)₂TiF₆ mit einer äquimolaren Menge NH₄Cl in einem geschlossenen System unter Schutzgas (verschweißte Pt-Ampulle) ca. 12 h auf 400°C erhitzt. Dabei wird das NH₄Cl unter Bildung von (NH₄)₂TiF₆·NH₄Cl aufgenommen. Anschließend wird das NH₄Cl-Addukt bei 280°C unter Schutzgas thermisch zersetzt. Auf diese Weise aktivierte (NH₄)₂TiF₆ lässt sich dann im wasser- und O₂-freien NH₃-Strom zu TiNF ammonolysieren. Ohne Aktivierung entsteht überwiegend TiN^[3]. TiNF ist eine hell- bis olivgrüne und wie TiO₂ thermisch stabile sowie chemisch weitgehend inerte Substanz.

Die Verbindung konnte in Analogie zu Anatas ($a = 3.785$, $c = 9.514 \text{ \AA}$)^[5] tetragonal innenzentriert mit $a = 3.7891(4) \text{ \AA}$ und $c = 9.4863(9) \text{ \AA}$ indiziert werden^[6]. Die Profilanalyse der Bragg-Reflexe zeigte, daß die Linienform keiner reinen Gauß-Kurve entspricht, sondern beträchtliche Lorentz-Anteile aufweist. Die Anwendung der pseudo-Voigt-Funktion^[7] ergab einen Anteil von 53% gaußförmigem Profil. Dieser ist auf die Probenpräparation zurückzuführen, die zu einer kleinen durchschnittlichen Teilchengröße führt. Die Rietveld-Verfeinerung^[8] führte auf die Atomparameter Ti(0; 3/4; 1/8), $B = 0.58(6) \text{ \AA}^2$; N/F (0; 1/4; 0.833(4)), $B = 0.04(11) \text{ \AA}^2$.

Abbildung 1 zeigt unten die gemessenen Intensitäten und darüber die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Beugungsdiagramm. Die Verfeinerung wurde in der Raumgruppe $I\bar{4}_1/amd$ durchgeführt. Verfeinerungen in isomorphen Untergruppen führten zu keiner Verbesserung der Gütekoeffizienten.

[*] Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. C. Wüstefeld
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Prof. Dr. H. Fueß, Dr. U. Löchner
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberg-Anlage 30, D-6000 Frankfurt am Main

Dr. T. Vogt
Institut Max von Laue - Paul Langevin
Avenue des Martyrs, F-38042 Grenoble (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

Da auch hochauflösende Elektronenbeugungs- und Elektronenmikroskopieaufnahmen keine Überstruktur zeigen^[9], können nur Neutronenpulverspektren von TiNF aufgrund der unterschiedlichen Streubeiträge von F und N die Frage nach einer möglichen Ordnung im Anionengitter klären.

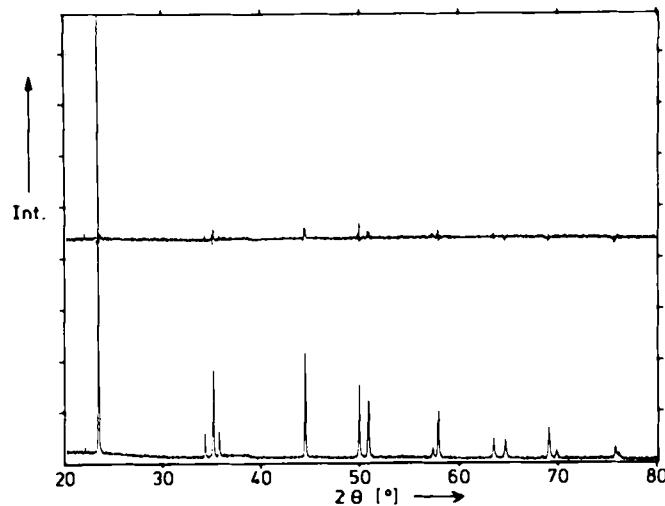


Abb. 1. Gemessenes Beugungsdiagramm (unten) sowie Differenz zwischen gemessenem und berechnetem [8] Beugungsdiagramm (oben) von TiNF.

Experimentelles

Das Pulverdiagramm wurde am Strahl F1 des Hasylabs des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg vermesssen. Das TiNF-Pulver wurde als Öluspension auf eine Si(111)-Platte aufgebracht, die in einen schwingenden Probenhalter eingespannt wurde. Der Aufbau entsprach der Cox-Geometrie [10, 11]; Ge(111)-Monochromator und -Analysator, NaI(Tl)-Szintillationszähler, Wellenlänge 1.4358 Å, Schrittweite in 2θ : 0.01, durchschnittliche Meßzeit pro Punkt: 5.2 s. Der Untergrund wurde durch eine lineare Interpolation zwischen 10 Punkten ohne Bragg-Anteile bestimmt. Die Polarisierung wurde wegen der vertikalen Streugeometrie als 100% angesetzt. Streufaktoren und Werte für anomale Dispersion wurden den International Tables [12] entnommen. Keine Korrektur bezüglich Absorption und Extinktion. Parameter der Verfeinerung: Nullpunktverschiebung: -0.105; U , V , W , [13]: $U = 0.129(12)$; $V = -0.033(8)$, $W = 0.006(1)$; $R_{wp} = 0.0145$ (erwartet: 0.0089). Die Strukturfaktortabelle kann beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 22. Februar 1988 [Z 2629]

- [1] S. Andersson, *Ark. Kemi* 26 (1967) 521.
- [2] C. Wüstefeld, *Dissertation*, Universität Tübingen 1988.
- [3] H. Funk, H. Böhland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 334 (1964) 155.
- [4] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [5] D. T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708.
- [6] Verdreifachte numerische Standardabweichung in Klammern.
- [7] D. Louer, *Chem. Scr.* A 26 (1986) 17.
- [8] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 430.
- [9] E. Schweda, persönliche Mitteilung.
- [10] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79.
- [11] T. Wroblewski, Hochauflösende Pulverdiffraktometrie am Meßplatz F1. Ein wegweisender Aufbau, Statusseminar Synchrotronstrahlung, Berlin, 10.-11. Dezember 1987.
- [12] K. Lonsdale (Hrsg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol. III. Kynoch Press, Birmingham 1972.
- [13] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.* 3 (1958) 223.