

# 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<sup>[1]</sup> ein Pseudooxid ist, da N<sup>3+</sup> und F<sup>-</sup> formal zwei O<sup>2-</sup> 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<sup>[4]</sup>.

TiNF wurde durch Ammonolyse von aktiviertem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> synthetisiert<sup>[2]</sup>. Zur Aktivierung des Fluorometallats sind zwei Reaktionsschritte notwendig: Zunächst wird (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> mit einer äquimolaren Menge NH<sub>4</sub>Cl in einem geschlossenen System unter Schutzgas (verschweißte Pt-Ampulle) ca. 12h auf 400°C erhitzt. Dabei wird das NH<sub>4</sub>Cl unter Bildung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>·NH<sub>4</sub>Cl aufgenommen. Anschließend wird das NH<sub>4</sub>Cl-Addukt bei 280°C unter Schutzgas thermisch zersetzt. Auf diese Weise aktiviertes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> läßt sich dann im wasser- und O<sub>2</sub>-freien NH<sub>3</sub>-Strom zu TiNF ammonolysieren. Ohne Aktivierung entsteht überwiegend TiN<sup>[3]</sup>. TiNF ist eine hell- bis olivgrüne und wie TiO<sub>2</sub> thermisch stabile sowie chemisch weitgehend inerte Substanz.

Die Verbindung konnte in Analogie zu Anatas ( $a = 3.785$ ,  $c = 9.514$  Å)<sup>[5]</sup> tetragonal innenzentriert mit  $a = 3.7891(4)$  Å und  $c = 9.4863(9)$  Å indiziert werden<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup> ergab einen Anteil von 53% gaußförmigem Profil. Dieser ist auf die Probenpräparation zurückzuführen, die zu einer kleinen durchschnittlichen Teilchengröße führt. Die Rietveld-Verfeinerung<sup>[8]</sup> führte auf die Atomparameter Ti(0; 3/4; 1/8),  $B = 0.58(6)$  Å<sup>2</sup>; N/F (0; 1/4; 0.833(4)),  $B = 0.04(11)$  Å<sup>2</sup>.

Abbildung 1 zeigt unten die gemessenen Intensitäten und darüber die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Beugungsdiagramm. Die Verfeinerung wurde in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  durchgeführt. Verfeinerungen in isomorphen Untergruppen führten zu keiner Verbesserung der Gütefaktoren.

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

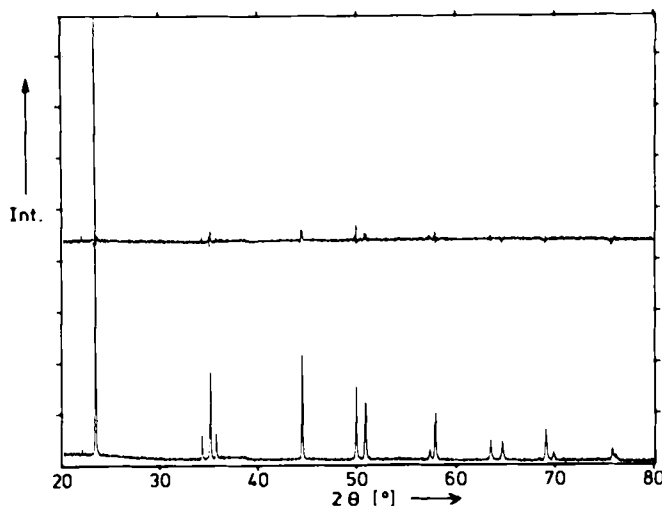


Abb. 1. Gemessenes Beugungsdiagramm (unten) sowie Differenz zwischen gemessenem und berechnetem [8] Beugungsdiagramm (oben) von TiNF.

## Experimentelles

Das Pulverdiagramm wurde am Strahl F1 des Hasylabs des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg vermessen. Das TiNF-Pulver wurde als Ölsuspension auf eine Si(711)-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  $2\theta$ : 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]

[\*] 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.

- [1] S. Andersson, *Ark. Kemi* 26 (1967) 521.
- [2] C. Wüstefeld, *Dissertation*, Universität Tübingen 1988.
- [3] H. Funk, H. Böhlend, *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, Hochauflöste 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.