

Präparative Festkörperchemie mit CO₂-Hochleistungslasern

Sönke Möhr und Hanskarl Müller-Buschbaum *

Die Ausbildung der Festkörperchemie zu einem eigenständigen Gebiet, das auch befruchtend für die Materialwissenschaften geworden ist, war eine Folge der Experimentierkunst der Chemiker. Die Entwicklung neuer Methoden führte zu einer Fülle neuer Verbindungen, deren charakteristische Eigenschaften an den festen Zustand gebunden sind. Für die Synthese fester Stoffe spielt die Reaktionstemperatur eine entschei-

dende Rolle, so daß es nicht verwundert, daß die Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen auf der nach oben offenen Temperaturskala einen breiten Raum in den neu entwickelten Experimentiertechniken einnehmen. Seit der Entdeckung der CO₂-Laser steht dem Festkörperchemiker eine exzellente Wärmequelle zur Verfügung, die dank der heute verfügbaren Leistung den Temperaturbereich nach oben beträcht-

lich erweitert. Methodisch ist der Weg offen, metastabile, „entropiegestützte“ Hochtemperaturverbindungen, Substanzen mit anomalen Oxidationsstufen und mit makroskopischen Defekten herzustellen.

Stichworte: Festkörperchemie · Hochtemperaturreaktionen · Laserchemie · Metastabile Verbindungen

1. Einführung

Als Albert Einstein im Jahre 1917 die theoretischen Grundlagen der heutigen LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) postulierte^[1], wurden die bis dahin bekannten Wechselwirkungen von Licht mit Materie, Absorption und spontane Emission, um die stimulierte Emission ergänzt. Fast vierzig Jahre später entwickelten Gordon, Zeiger und Townes^[2] unter Berücksichtigung der von Basov und Prokhorov^[3] gefundenen Erkenntnisse der Verstärkung elektromagnetischer Strahlung den ersten MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Von nun an machte die Entwicklung der Laser immer größere Fortschritte, die 1960 im Bau des ersten blitzlampengepumpten Rubin-Lasers durch Maiman^[4] mündeten. Inzwischen ist die Zahl der Lasertypen so groß geworden, daß man sie in Kategorien wie Festkörper-, Flüssig- und Gas-Laser unterteilt. Aus dem ursprünglichen Akronym LASER entstand der Begriff „Laser“, der zur Charakterisierung einer Methode oder zur Bezeichnung eines Geräts zur Erzeugung einer charakteristischen Strahlung verwendet wird.

Durch die Vielzahl der Lasertypen ergibt sich ein großes Anwendungsspektrum. Es reicht von der Modulationstechnik in der Informationstechnik (Glasfaser, Scanner), Meßtechnik und Oberflächenprüfung (Interferometrie) sowie Materialbearbeitung bis hin zur Koagulation von Körpergewebe in der Medizin. Aber auch in der Chemie hat der Laser an Bedeutung gewonnen. Zahlreiche zusammenfassende Beiträge^[5–9] und Monographien^[10–12]

sind dazu erschienen. Es fällt jedoch auf, daß optische und spektroskopische Anwendungen der Laser für analytische Zwecke im Vordergrund stehen. Für chemische Synthesen gibt es wenige Beispiele aus dem Bereich der Molekülchemie, und in der präparativen Feststoffchemie werden sie auch nur punktuell eingesetzt.

Vor rund 15 Jahren begannen die ersten eigenen Versuche, die damals zur Verfügung stehenden CO₂-Laser mit Dauerstrichleistungen bis etwa 500 Watt in die präparative Festkörperchemie einzuführen^[13, 14]. In der Folgezeit wurde über Synthesen bei Normaldruck, unter erhöhtem Sauerstoffdruck und unter reduzierenden Bedingungen berichtet. Hier beschreiben wir zunächst bisherige Anwendungen von CO₂-Lasern mittlerer Leistung und dann neue Wege zur Handhabung von Lasern hoher Leistung.

2. Anwendung von CO₂-Lasern mittlerer Leistung zur Synthese neuer Festkörper

2.1. Synthesen bei Normaldruck in definierter Gasatmosphäre

Bei einer Beschreibung der Kristallchemie der Lanthanoidoxide wurden 1981 in einem Übersichtsartikel^[15] Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen im chemischen Laboratorium zusammengestellt. Diese unterscheiden sich nicht nur methodisch, sondern vor allem in der Effizienz der Energieübertragung auf feste Stoffe. Nach Reed^[16–18] übertragen heiße Flammen und laminare Argonplasmen 0.2 kWcm⁻², Gleichstrom-Lichtbögen 16 kWcm⁻², Elektronenstrahlen und Laser jedoch 10³ kWcm⁻². Hieraus wird deutlich, daß seit der Entwicklung

[*] Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum, Dr. S. Möhr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel
Telefax: Int. + 431/880-1520

der CO₂-Laser durch Patel^[19] und deren Verbesserung durch Zumischen von Stickstoff und Helium^[20, 21] eine ungewöhnlich wirkungsvolle Strahlungsquelle zum Erhitzen fester Stoffe zur Verfügung steht.

Erste Berichte, CO₂-Laser für präparative Zwecke einzusetzen, gehen auf das Jahr 1979^[13] zurück. Die Laserwirkung beruht darauf, daß die im infraroten Bereich liegende Emission bei 10,6 µm weitgehend von allen Stoffen absorbiert wird, so daß sich diese durch Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärme auf hohe Temperaturen erhitzen lassen. Die entwickelte Arbeitstechnik lehnt sich an die der Sonnenöfen an, d. h. die emittierte Strahlung eines CO₂-Lasers wird auf ein Präparat fokussiert, wie dies Abbildung 1 demonstriert. Es ist zu erkennen, daß das horizontal austretende Laserlicht durch einen Silicium-Spiegel in die Vertikale umgelenkt und durch KCl-Linsen verschiedener Brennweite

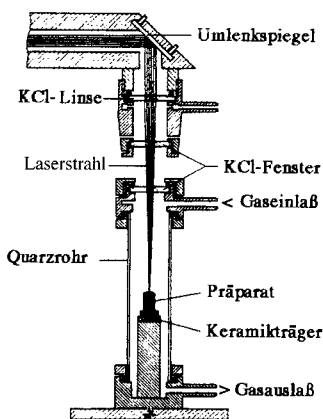


Abb. 1. Schematische Darstellung der Arbeitstechnik mit CO₂-Lasern mittlerer Leistung unter definierter Gasatmosphäre.

verbunden ist. Das so bestrahlte Präparat, z. B. zu Tabletten verpreßte Oxidgemenge, absorbiert die gesamte Energie in einer relativ dünnen Schicht, so daß infolge der schlechten Wärmeleitung in keramischen Materialien von oben nach unten ein steiler Temperaturgradient auftritt. Die Temperaturverteilung in vertikaler Richtung hängt vom Strahlprofil des jeweiligen Lasertyps ab.

Die ersten Experimente, die Strahlungsenergie eines CO₂-Lasers für die Synthese neuer Festkörper einzusetzen, liegen inzwischen fast zwanzig Jahre zurück. In ihnen gelangen zum Beispiel

die Präparation folgender Verbindungen: La₂Ti₂O₇^[22], CaFe₆Al₆O₁₉^[23], monoclin.-SrAl₂O₄^[24], Sr₆Nb₃₄O₉₁^[25], Ba₄FeTa₁₀O₃₀^[26], MBeLn₂O₅ mit M = Ca und Ln = La, Y^[27]; Sr/La^[28], Sr/Sm; Ba/La^[29], Eu^{II}/Eu^{III}; Ca/Pr^[30], Ca/Gd; Ba/Nd^[31]; Ca/Eu; Sr/Gd; Eu/Sm^[32], Eu/Gd; (Ca,Sr)/Sm; (Ba,Ca)/Nd; (Ba,Sr)/Nd^[33], Ba₆Dy₂Al₄O₁₅^[34] und Ba₆La₂Fe₄O₁₅^[35]. Alle Substanzen wurden durch Rekristallisation erschmolzener Oxidgemische einkristallin erhalten.

2.2. Synthesen bei erhöhtem Sauerstoffdruck

Bei einer Reihe von Hochtemperatursynthesen ($T > 1900^{\circ}\text{C}$) war beobachtet worden, daß auch stabile Oxide partiell thermisch zerfallen. Weniger stabile Oxide, zum Beispiel die mit hohen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle, werden bei hohen Temperaturen weitgehend thermisch abgebaut, so daß chemische Synthesen im Hochtemperaturbereich nicht durchführbar sind. Besonders empfindlich gegen Erwärmung sind beispielsweise Ag₂O, Au₂O₃ · xH₂O und HgO, so daß hiermit CO₂-Lasereperimente nicht möglich sind. Um den thermischen Zerfall solcher Stoffe zu reduzieren und das Zerfallsgleichgewicht in Richtung der Oxide zu verschieben, wurde unter hohem Sauerstoffdruck gearbeitet. Auf diese Weise gelang mit konventioneller Autoklaventechnik die Synthese der in Tabelle 1 zusammengestellten

Tabelle 1. Übersicht über die Synthese von Oxometallaten bei erhöhtem Sauerstoffdruck.

| Verbindung | $T [^{\circ}\text{C}]$ | $p [\text{bar}]$ | Lit. |
|---|------------------------|------------------|----------|
| SrAg ₆ O ₄ | 650 | 3000 | [36] |
| BaAg ₆ O ₄ | 500 | 4500 | [37] |
| LaAuO ₃ | 600 | 2000 | [38] |
| La ₄ Au ₂ O ₉ | 600 | 700 | [39] |
| NaBi ₂ AuO ₅ | 300–600 | 3000–6000 | [40] |
| KBiO ₃ | 500–600 | 1000–2000 | [42] |
| Sb ₂ O ₅ | 600 | 2000 | [43] |
| As ₂ O ₅ | 500 | 1000 | [44] |
| Ag ₃ GeO ₄ | 320 | 500 | [45, 46] |
| BaHgO ₂ | 700 | 6000 | [47] |
| Ba _{0,75} Sr _{0,25} HgO ₂ | 610 | 6000 | [48] |
| Ho ₂ HgO ₄ | 620 | 6200 | [49] |
| SrHgO ₂ | 600–620 | 6000–6100 | [50] |
| BaAg ₂ Hg ₂ O ₄ | 630 | 6000 | [51] |
| Ba ₂ Hg ₃ Pd ₇ O ₁₄ | 630 | 3900 | [52] |
| CdHgO ₂ | 600 | 3900 | [53] |
| Ba ₃ Pt ₄ HgO ₁₁ | 620 | 3600–4200 | [54] |



Hanskarl Müller-Buschbaum wurde 1931 im Thüringer Wald geboren. Das Studium von Chemie und Physik an der Universität Greifswald schloß er 1960 mit der Promotion bei H. Witzmann über UV-Licht-angeregte Borat-Luminophore ab. Anschließend arbeitete er in einem Forschungslaboratorium der Firma Siemens in München über harte Supraleiter. Ab 1962 setzte er die Hochschullaufbahn an der Universität Münster bei Wilhelm Klemm fort, wechselte 1965 mit Rudolf Hoppe an die Universität Gießen und habilitierte sich dort 1966 mit einer Arbeit über die Erzeugung hoher Temperaturen mit dem Niederdruck-Hochfrequenzplasmabrenner und seine Anwendung auf Hochtemperatur-Festkörperreaktionen. 1969 nahm er den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Kiel an. Die Schwerpunkte seiner Arbeit sind festkörperchemische Reaktionen bei hohen Temperaturen unter Berücksichtigung hochfrequenter Plasmaentladungen und die Synthese entropiegestützter metastabiler Stoffe mit der CO₂-Lasertechnik.

Verbindungen. Die Aufzählung zeigt, daß für die verwendeten Edelstahlautoklaven eine obere Temperaturgrenze von etwa 700 °C existiert. Bei noch höheren Temperaturen verbrennen die mit Sauerstoff gefüllten Autoklaven oder deren Dichtungen von innen heraus. Diese Erfahrungen führten zur Idee, das Präparat durch Laserstrahlung unter hohem Sauerstoffdruck zu erhitzen, d.h. die lokale Erwärmung auf die Größe des ohnehin kleinen Präparats zu begrenzen. Hierzu wurden Autoklaven mit für CO₂-Laserlicht durchlässigen KCl-Fenstern gebaut, die eine Energiezufuhr auf das Präparat ermöglichten, ohne daß der Autoklav selbst nennenswert erhitzt wurde. Abbildung 2 gibt

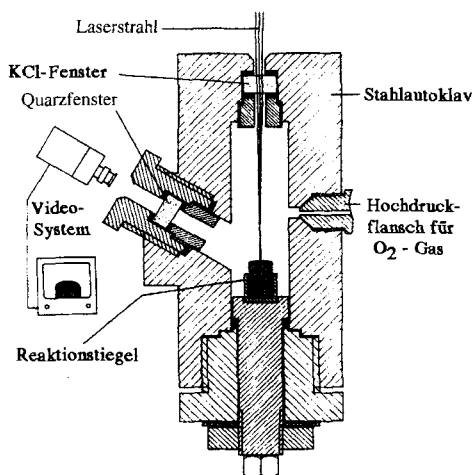


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Autoklaven zur Synthese mit CO₂-Lasern unter Sauerstoffdruck.

eine Konstruktion eines Autoklaven wieder, wie er in Verbindung mit der CO₂-Lasertechnik verwendet wurde. Die Laserstrahlung wird durch ein mit Indium- und Silberringen gedichtetes KCl-Fenster auf das Präparat fokussiert. Durch das separate Beobachtungsfenster konnte die Zentrierung des Laserstrahls und der Fortgang der Reaktion verfolgt werden. Es gelang seinerzeit, mit dieser Technik den thermischen Zerfall von NiO bei hohen Temperaturen so weit zu reduzieren, daß in einer Reaktion mit SrO SrNiO₂-Einkristalle^[55] erhalten werden konnten.

Diese so scheinbar einfache Methode hat ihre Schwäche in der begrenzten Druckfestigkeit des KCl-Fensters, welches bei Drücken oberhalb 2000 bar und bei gleichzeitiger Belastung durch CO₂-Laserstrahlung zu fließen beginnt und sich so verformt, daß der Laserstrahl nicht mehr fokussiert werden kann. Die Energiedichte auf dem Präparat ist dann zu gering, so daß keine Hochtemperaturreaktionen unter O₂-Druck durchgeführt werden können. Abhilfe schafft in diesem Fall eine Kaskadentechnik mit mehreren Druckstufen, so daß jedes einzelne KCl-Fenster nur maximal 1000 bar ausgesetzt ist. Dies ist jedoch experimentell sehr aufwendig, und die Entwicklung mußte aus finanziellen Gründen abgebrochen werden.

2.3. Synthesen metastabiler Verbindungen

Im Abschnitt 2.1 wurde bereits erwähnt, daß die auf ein Präparat eingestrahlte Energie in einer dünnen Schicht absorbiert

wird. Hierdurch heizt sich die Oberfläche des Präparats viel stärker auf als tiefere Schichten, und der steile Temperaturgradient kann zu Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und zu Entmischungen der Ausgangskomponenten führen. Dieser Effekt ist für präparative Reaktionen unter Gleichgewichtsbedingungen eine Einschränkung der CO₂-Lasertechnik. Der vertikale und horizontale Temperaturgradient kann jedoch auch ein Vorteil sein, wenn es um die Synthese metastabiler Verbindungen geht. Diese sind nur bei hohen Temperaturen stabil und bilden sich in der Regel in einem relativ schmalen Temperaturbereich, der sehr schwer genau einzustellen und oft sogar unbekannt ist. Innerhalb des Temperaturgradienten einer bestrahlten Tablette existiert jedoch auch jener Temperaturbereich, der für die Synthese metastabiler Verbindungen optimal ist. Sorgt man schließlich nach abgelaufener Reaktion für ein rasches Abkühlen aus dem Hochtemperaturbereich, so gelingt es, metastabile Stoffe „einzufrieren“. Diese können dann bei Raumtemperatur untersucht werden. Auf diese Weise wurden z. B. folgende Verbindungen synthetisiert: SrCr₂O₄^[56], α-CaCr₂O₄^[57], CrCa₂Sc₆O₁₂^[58], SrCa₂Yb₁₀O₁₈, SrCa₂Lu₁₀O₁₈^[59], BaSrCaTm₂₂O₃₆^[60], Ba₂SrLu₂₂O₃₆^[61], Ba₂SrLn₆O₁₂ (Ln = Yb, Tm)^[62], BaCa₂Ln₁₀O₁₈ (Ln = Er, Yb^[63]; Ln = Tm, (Tm, Sc)^[64]), BaSr₂Ln₆O₁₂ (Ln = Y, Er, Tm)^[65], Sr₃Ln₄O₉ (Ln = Nd^[66], La^[67], Pr, (La, Sm)^[68]), BaCa₂Y₂O₁₂, CaMg₃Y₈O₁₆^[69], BaNi₂M₈O₁₅ (M = In^[70], (In, Sc)^[71]) und Mn₂Zn₃Ta₆O₂₀^[72].

2.4. Synthese von Hochtemperaturverbindungen

Neben den druckstabilisierten und metastabilen Verbindungen wurden Hochtemperaturformen oxidischer Stoffe hergestellt. Interessant ist zum Beispiel, daß die Tieftemperaturform von Co₃(AsO₄)₂^[73, 74] durch Erhitzen mit einem CO₂-Laser in eine Hochtemperaturform H-Co₃(AsO₄)₂^[75] übergeht, deren Kristallstruktur zu der von Cu₃(AsO₄)₂^[76] isotyp ist.

Es gab Hinweise, daß zu einer orthorhombischen Tieftemperaturform von CaTa₂O₆^[77] eine Hochtemperaturform existiert. Die ersten Versuche auf diesem Gebiet ergaben einen Perowskit der Formel CaTaO₃^[78] mit dem ungewöhnlichen Ta^{IV}. Spätere Untersuchungen führten zu einer kleinen kubischen Elementarzelle, die mit einer Formeleinheit Ca_{0.5}TaO₃^[79] aufgefüllt ist. Hier zeigte Tantal zwar die erwartete Oxidationszahl Ta^V, dafür blieb unerklärt, wie Ca_{0.5} in der kleinen Perowskitzelle zu verstehen ist. Mit der CO₂-Lasertechnik konnten wir größere Einkristalle erhalten, an denen mit röntgenographischen Methoden eine Verdopplung der Gitterkonstante und eine Symmetrierniedrigung beobachtet wurde. Die Strukturaufklärung erfolgte in einer Elementarzelle mit achtfachem Volumen, in der nur die Hälfte aller Calciumpositionen besetzt sind^[80]. Die ungewöhnlichen Schwingungsellipsoide von Sauerstoff in der kleinen Elementarzelle verschwinden, wenn dieser in der großen Elementarzelle die speziellen Positionen verläßt.

Oxometallate der Lanthanoide der Zusammensetzung Ln₂TiO₅ zeigen bei großen Lanthanoid-Ionen einen charakteristischen Bautyp, der erstmals an La₂TiO₅^[81] gefunden und an Nd₂TiO₅^[82] sowie Eu₂TiO₅^[83] bestätigt wurde. Für Ln₂TiO₅ mit Ln = Gd, Dy, Er, Yb und Lu^[84, 85] wurden Hochtemperaturformen gefunden, deren Aufbau zunächst unbekannt blieb.

Später wurde mit der CO_2 -Lasertechnik die Hochtemperaturform von Dy_2TiO_5 [86] dargestellt und deren Aufbau röntgenographisch aufgeklärt. $\text{H-Dy}_2\text{TiO}_5$ kristallisiert im kubischen Pyrochloortyp ($\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), dem formal ein TiO_2 entzogen wurde, so daß Kationen- und Anionendefekte auftreten.

2.5. Synthesen nieder- und gemischtvalenter Oxometallate

2.5.1. Synthesen durch Reduktion mit Wasserstoff im Hochtemperaturbereich

Ein Vorzug der in Abbildung 1 gezeigten CO_2 -Lasertechnik ist es, Reaktionen bei hohen Temperaturen in Wasserstoffatmosphäre, d. h. unter reduzierenden Bedingungen, durchführen zu können. Erhitzt man oxidische Stoffe mit CO_2 -Laserstrahlung bis zum Erreichen des Schmelzpunktes, so bildet sich auf der Tablettenoberseite ein flüssiger Tropfen, der in der Regel durch die Oberflächenspannung zusammengehalten wird. Dieser Tropfen wird durch weitere Energieaufnahme deutlich über den Schmelzpunkt erhitzt, so daß durch Kontakt der heißen Schmelze mit der Wasserstoffatmosphäre Reduktionen ablaufen können, die bei tieferen Temperaturen aus thermodynamischen Gründen ($\Delta G > 0$) nicht möglich sind. Das Produkt TAS der Gibbs-Helmholtz-Gleichung erreicht bei hohen Temperaturen (2000–3000 °C) häufig Werte, die eine positive Reaktionsenthalpie kompensieren und somit das Vorzeichen von ΔG umkehren können.

Reduktionen in überhitzten Schmelzen laufen unter diesen Bedingungen als „Eigentiegelmethode“ ab, d. h. das Substrat ist zugleich Tiegel- oder Trägermaterial für die hochoverhitzte Schmelze. Reduktionen mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen führten zu einer Reihe interessanter Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MV}_{10}\text{O}_{15}$ mit $\text{M} = \text{Ba}$ [87] und Sr [88] sowie $\text{MCr}_{10}\text{O}_{15}$ mit $\text{M} = \text{Sr}$, Ba [89]. In diesen ist Vanadium bzw. Chrom partiell bis zur Oxidationsstufe II reduziert. Mit der Synthese von $\text{SrNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ [90] und $\text{BaNi}_2\text{Cr}_8\text{O}_{15}$ [91] wurde die niedrige Oxidationszahl von Vanadium und Chrom indirekt bestätigt. In $\text{BaNi}_2\text{In}_8\text{O}_{15}$ [92] und $\text{BaNi}_2\text{In}_4\text{Sc}_4\text{O}_{15}$ [93] bilden Ni^{II} und In^{III} flächenverknüpfte Oktaeder. Auch $\text{BaVO}_{2.5}$ [94] gehört zur Gruppe der reduzierten Hochtemperaturoxide mit Vanadium in der Oxidationsstufe III.

2.5.2. Synthesen durch Komproportionierung

Metalloxide können auch durch Metalle reduziert werden. Eine elegante Methode ist die Komproportionierung von oxidischem Material mit Metallen, wie sie mit großem Erfolg von Ehrlich [95] zur Synthese der niederen Titanoxide eingeführt wurde. Experimente mit CO_2 -Lasern mittlerer Leistung hatten auf diesem Gebiet nur bedingt Erfolg. So gelang es zwar, SrO , Nb_2O_5 und Nb -Metall unter Ausschluß von Sauerstoff zu erhitzen und $\text{Sr}_7\text{Nb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ [96] darzustellen, jedoch wurde ein erheblicher Teil der eingestrahnten Energie vom Niobmetall reflektiert, so daß die erwünschten hohen Temperaturen nicht erreicht werden konnten. Dies gab den Anstoß, Laser größerer Leistung einzusetzen und eine Arbeitstechnik zu entwickeln, die sich speziell für Reaktionen von Oxiden in Gegenwart von Metallschmelzen eignet.

3. Anwendung von CO_2 -Lasern hoher Leistung zur Festkörpersynthese

3.1. Apparatur zur Festkörpersynthese in definierter Gasatmosphäre

Die im Abschnitt 2.5 beschriebenen Methoden zur Reduktion oxidischer Stoffe mit Wasserstoff und Metallen führten zu einer hohen thermischen Belastung und Zerstörung der Schutzgasapparatur. Die vom Präparat abgestrahlte Wärme und die von metallischen Komponenten reflektierte Laserstrahlung verlangten nach einem anderen apparativen Aufbau. Im Vordergrund steht der Schutz des Experimentators vor der unsichtbaren Strahlung, der Schutz des Strahleintritts- und der Beobachtungsfenster vor der hohen Strahlungswärme sowie die Handhabung der heißen Gase.

Für Feststoffreaktionen mit CO_2 -Lasern der Leistung $P > 1200 \text{ W}$ wurde eine neue Präparationseinheit konstruiert, die in Abbildung 3 wiedergegeben ist. Der Zeichnung ist zu ent-

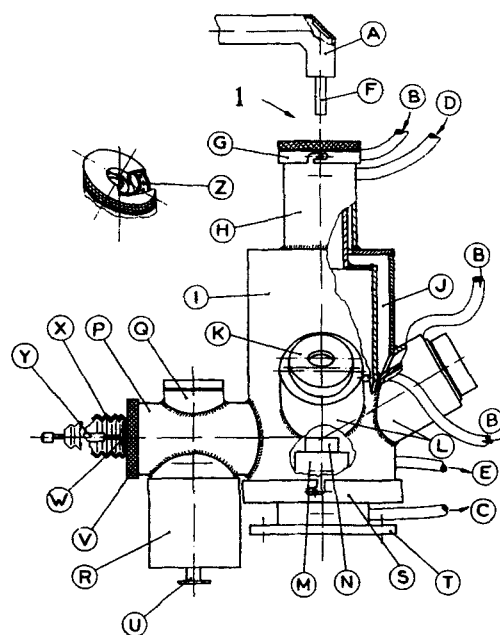


Abb. 3. Schnittzeichnung der doppelwandigen Reaktionskammer für Hochtemperaturreaktionen mit CO_2 -Lasern hoher Leistung. A = Umlenkspiegel für Laserstrahl, B = Gaseinlaß, C = Gasauslaß, D = Kühlwassereinlaß, E = Kühlwasserauslaß, F = Schutzrohr gegen Laserstrahlung, G = Spannvorrichtung für KCl-Fenster, H = Oberteil der Reaktionskammer, I = Reaktionsraum, J = Kühlwasserkreislauf, K = Beobachtungsfenster, L = Beobachtungsstutzen, M = Probenhalter, N = Tiegel, P = Präparierstutzen, Q = Beobachtungsfenster, R = Dewar-Gefäß, S = Sockel für Reaktionskammer, T = Kreuztisch, U = Vakuumflansch, V = Halterung für Manipulator, W = Kugelgelenk, X = Gummimanschette, Y = Manipulator, Z = Teilansicht für tangentialen Gasteintritt an den Fenstern.

nehmen, daß die aus einer Aluminiumlegierung (AlMg7) gefertigte Reaktionskammer (I) doppelwandig ausgeführt ist. Innerer und äußerer Aluminiummantel werden von einer Wasserkühlung (J) (Einlaß bei (D), Auslaß bei (E)) auf gleichmäßiger Temperatur gehalten. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metallgehäuses sowie die ständig durch die Kühlung (J) abgeführte Wärme, welche durch Wärmestrahlung und Konvektion an die Innenwand herangeführt wird, sorgen dafür, daß selbst bei langen

Reaktionszeiten die thermische Belastung aller Komponenten gering bleibt. Damit die Probe der Laserstrahlung ausgesetzt und die Synthese visuell verfolgt werden kann, ist die Reaktionskammer (I) an vier Stellen durchbrochen. An drei Öffnungen wurden doppelwandige, ebenfalls mit dem Kühlkreislauf (J) verbundene Stutzen (L) in der Weise angebracht, daß unter einem Beobachtungswinkel von 60° die Reaktion verfolgt werden kann. Der Tubus (H) dient dem Strahleintritt. Die vierte Öffnung zur Reaktionskammer nimmt eine separate Abschreckvorrichtung (P) auf. Die ersten drei genannten Stutzen sind mit transparenten Fenstern ausgestattet.

Das horizontale Fenster besteht aus einem planparallel geschliffenem KCl-Einkristall und wird durch einen Bajonettverschluß (G) über O-Ringe mit dem Tubus (H) verbunden. Zum Schutz dieses KCl-Fensters gegen verdampfendes Material tritt bei (B) ein Gasstrom über zwölf Düsen (Z) tangential zur Laserachse in den Reaktionsraum ein und verdrängt so Dämpfe von Oxiden, Suboxiden und Metallen aus dem Fensterbereich. Die im oberen Bereich der größeren Kammer (I) zu beobachtenden turbulenten Verwirbelungen von verdampftem Material werden durch den spiralförmigen Gasstrom bei dessen Übergang von (H) nach (I) mitgerissen. Auf diese Weise werden auch die Beobachtungsfenster vor dem Aufdampfen von Stoffen geschützt.

Die zwei Beobachtungsfenster bestehen aus einem Spezialglas BK-7 (Fa. Dr. Korth/Merck, Kiel-Altenholz), welche – passend für die verwendete Laserstrahlung – ihre Absorptionsmaxima bei 10.6 µm haben. Ein Austreten von Streustrahlung wird somit verhindert. Der Abstand der Fenster zum erhitzten Präparat ist mit 13 cm so gewählt, daß die direkte Strahlungsbelastung nicht zu ihrer Zerstörung führt. Die drehbaren Ringe (K), in denen jeweils zwei Filter (Polarisator/Analysator) installiert sind, erlauben ein individuelles Einstellen der Helligkeit bei der Beobachtung des Präparats. Entsprechend dem Tubus (H) werden auch hier spiralförmige Gasströme über durchbohrte Ringkanäle (Z) und Gaszuleitungen (B) der Reaktionskammer zugeführt, wodurch zugleich ein Beschlagen der Fenster mit Kondensat vermieden wird.

Schließlich kann durch den Stutzen (P) während der Reaktion das Präparat mit dem Manipulator (Y) bewegt und am Ende einer Hochtemperaturreaktion in einem Dewar-Gefäß (R) mit Flüssigkeiten thermisch abgeschreckt werden. Das Beobachtungsfenster (Q) erlaubt die Kontrolle des Abschreckvorganges. Über den Gasauslaß (C) werden die heißen Verbrennungsgase aus der Reaktionskammer entfernt.

Die gesamte Apparatur wird mit Hilfe eines Kreuztisches (T) zum Laserstrahl justiert. Der Präparatetiegel (N) steht auf einem Korundrohr (M) und kann während der Reaktion auch über einen Monitor beobachtet werden. Abbildung 4 ergänzt die Schnittzeichnung und zeigt den Aufbau der Reaktionskammer bei vertikalem Strahleintritt.

3.2. Messung der Reaktionstemperatur

Die Präparatetemperatur wird pyrometrisch gemessen und bezieht sich grundsätzlich auf die Oberflächentemperatur. Pyrometrische Temperaturmessungen setzen einen schwarzen Strahler voraus. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz ist das Verhältnis von

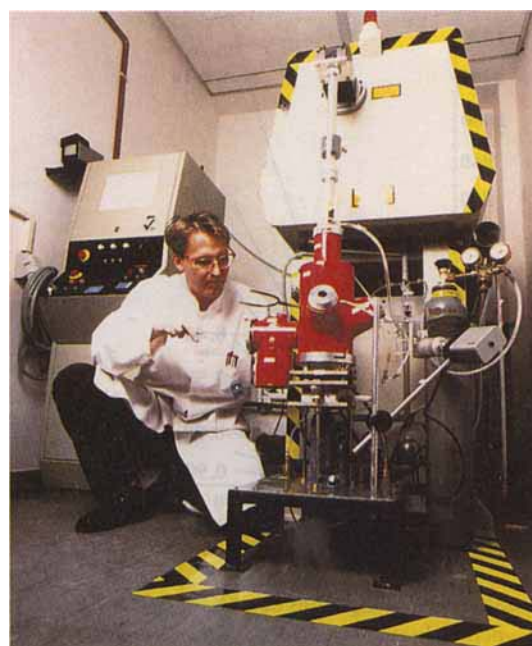


Abb. 4. Ansicht der Gesamtapparatur mit Bedienterminal (links) und CO₂-Laser (im Hintergrund).

emittierter und absorbierter Strahlung bei konstanter Wellenlänge und konstanter Temperatur gleich der Intensität der schwarzen Strahlung [Gl. (a)].

$$I_{(\lambda,T)} \cdot A_{(\lambda,T)}^{-1} = I(\text{schwarzer Strahler})_{(\lambda,T)} \quad (a)$$

Nach dem Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz ist die Intensität $I(\text{schwarzer Strahler})_{(\lambda,T)}$ proportional T^4 , die Wellenlänge maximaler Energie λ_m umgekehrt proportional der Temperatur des schwarzen Strahlers. Dies bedeutet, daß bei monochromatischer Messung der Proben temperatur (Rotfilter im Pyrometer) mit steigender Temperatur immer größere Meßfehler auftreten. Abweichungen eines „grauen Strahlers“ vom schwarzen Strahler werden bei „sichtbaren“ Wellenlängen mit hinreichender Genauigkeit durch Gleichung (b)^[97] korrigiert [T = Temperatur des Präparats, T_s = Temperatur des schwarzen Strahlers, A = Absorptionsvermögen des Präparats, λ = Wellenlänge, bei der die Messung durchgeführt wird, C = Konstante aus der Planckschen Theorie ($\equiv 1.439 \text{ cm K}^{[98]}$)].

$$1 \cdot T^{-1} = 1 \cdot T_s^{-1} + \lambda \cdot C^{-1} \ln A_{(\lambda,T)} \quad (b)$$

Abbildung 5 gibt eine Reihe nach dieser Beziehung berechneter Kurven für mehrere Werte des Absorptionskoeffizienten A und einer Meßwellenlänge von $\lambda = 0.65 \text{ µm}$ wieder. Deutlich ist zu erkennen, daß die Messung der Oberflächentemperaturen bei schwach absorbierenden Stoffen und hohen Temperaturen grob falsch ist.

Völlig anders verhält sich die Temperaturmessung bei Verwendung der CO₂-Lasertechnik. Hier ist die eingestrahelte Energie für die visuelle pyrometrische Messung unsichtbar, d. h. jeder Körper scheint einen Absorptionskoeffizienten von $A = 1.0$ aufzuweisen,

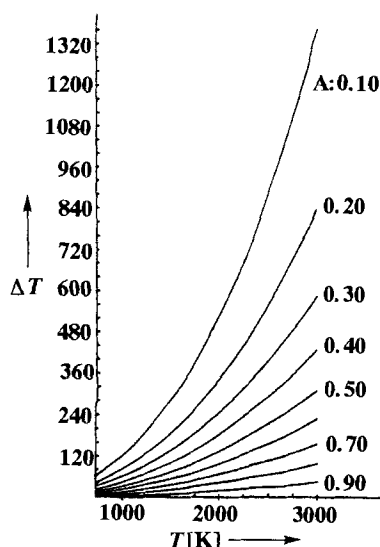


Abb. 5. Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der zu messenden Temperatur für Körper mit verschiedenem Absorptionskoeffizienten (A); Meßwellenlänge: 0,65 μm .

so daß die Messung längs der Abszisse von Abbildung 5 erfolgt. Die beobachtete Eigenhelligkeit des Präparats ist somit charakteristisch für dessen Oberflächentemperatur.

3.3. Beispiele von Hochtemperaturreaktionen mit CO_2 -Lasern hoher Leistung (> 1200 W)

Mit der im Abschnitt 3.1 vorgestellten Apparatur wurde in einer Dissertation^[99] bei ca. 3000 °C eine bisher unbekannte Hochtemperaturform von TiO ^[100] dargestellt, die isotyp zur Wolframcarbidstruktur ist.

Oberhalb 2600 °C wurde ein Oxotitanat der Formel $\text{Ba}_2\text{Ti}_{12}^{\text{III}}\text{Ti}_{12}^{\text{IV}}\text{O}_{22}$ ^[102] erhalten. Es zeigt einen neuen Strukturtyp mit flächenverknüpften Ti_2O_9 -Doppeloktaedern. Ferner gelang es, in $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[103, 104] bei hohen Temperaturen erstmals Ti^{III} -Ionen durch andere dreiwertige Kationen (hier Cr^{III}) zu substituieren; so wurden Einkristalle von $\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ ^[105] röntgenographisch untersucht.

Die hoherhitzten Oxide TiO_2 und Y_2O_3 reagierten mit Titanmetall in Argonatmosphäre oberhalb 2800 °C zu einer Phase $\text{TiYO}_{2,1}$ ^[101] mit $\text{Ti}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ und Y^{II} . Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß ähnlich der Phase $\text{Ti}_{0,5}\text{DyO}_{2,5}$ ^[86] eine defekte Pyrochlorstruktur vorliegt. Schließlich wurde in der hier vorgestellten Apparatur bei 2900 °C auf dem Gebiet der Oxoniobate die gemischtvalente Verbindung BaNb_3O_6 ^[106] dargestellt, die sowohl für Nb^{II} - und Nb^{IV} -, als auch für die Ba^{II} -Ionen offene Polyeder aufweist.

Bei allen Versuchen befand sich das Ausgangsmaterial in einem boratfreien (BN)_x-Tiegel. Zur Vermeidung von Reaktionen mit der Gefäßwand ist die Kenntnis des vertikalen und horizontalen Temperaturprofils im Präparat von Bedeutung. Für Austenit, der bis auf 2000 °C erhitzt wurde, ist die thermische Ausdehnung gemessen worden^[107]. Das Temperaturprofil oxidischer Materialien ist nicht bestimmt worden, so daß die Tiegelabmessungen so dimensioniert werden müssen, daß die maximal erreichbaren Temperaturen im Inneren des Präparats liegen und nicht die Tiegelwand erreichen.

Von Bedeutung ist auch das Profil des Laserstrahls des verwendeten Hochleistungslasers (VFA 1200, Fa. BAASEL Laser-

technik GmbH, D-82319 Starnberg). Die transversale elektromagnetische Grundmode (TEM_{00}) zeigt ein Intensitätsprofil, welches mit einer Gauß'schen Glockenkurve beschrieben werden kann. Da die Peakschärfe der Breite des austretenden Strahlenbündels proportional ist, folgt unmittelbar, daß bei dem verwendeten Strahldurchmesser von 15 mm im Reaktionsbereich auch in horizontaler Richtung keine thermische Gleichverteilung existieren kann. Präparate mit ausreichendem Durchmesser und ausreichender Höhe führen zu vergleichbaren Resultaten und vermeiden eine Wandreaktion mit dem (BN)_x-Tiegel.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch Hochtemperaturreaktionen mit CO_2 -Lasern lassen sich neue Festkörper synthetisieren, die bis vor kurzem experimentell unzugänglich erschienen. Insbesondere sind jetzt Hochtemperaturreaktionen unter definierten Gasatmosphären sowie bei hohen Drücken und hohen Temperaturen möglich.

Bei der Bildung neuer Verbindungen im Hochtemperaturbereich spielt die Kinetik keine Rolle mehr. Die Thermodynamik, insbesondere die Entropie, entscheidet über die Existenz neuer Verbindungen und Phasen. Noch sind die Eigenschaften aller beschriebenen metastabilen, „entropiegestützten“ Stoffe weitgehend unbekannt, da zunächst Meßtechniken entwickelt werden müssen, mit denen diese Substanzen im Bereich ihrer thermodynamischen Stabilität untersucht werden können.

Zu den allgemein bekannten Wegen zur Darstellung und Stabilisierung von Verbindungen mit extrem niedrigen Oxidationsstufen der Metall-Ionen gesellt sich die Hochtemperatursynthese, die neue Hochtemperaturformen und entropiegestützte Stoffe mit niedrigen Oxidationsstufen ermöglicht. Das Gebiet der ungeordneten Phasen mit Defiziten in Teilbereichen oder im anionischen und kationischen Teil der Kristallstruktur steht erst am Beginn seiner Erschließung, die bezüglich wohlgeformter und kompletter Koordinationspolyeder ein Umdenken in Richtung fragmentierter Polyeder einleiten wird. Welche physikalischen Eigenschaften solchen makroskopischen Defekten entspringen werden, darüber kann man heute nur spekulieren.

Die leistungstarken CO_2 -Laser können bei phantasievoller Anwendung ihrer hohen Leistungsdichte das Potential bekannter Methoden erweitern. Zu denken ist hier in erster Linie an Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen fester Stoffe untereinander oder an Rekristallisationen von Verbindungen aus Schmelzen unter extremen Drücken. Interessant und wegen der lokalen Erhitzung kleinster Substanzmengen experimentell heute schon realisierbar erscheinen Hochtemperatursynthesen unter starken Magnetfeldern. Völlig unerforscht ist zur Zeit die Wechselwirkung von hoherhitzten Metall- und Verbindungsdämpfen mit Schmelzen oder Festkörpern.

Die wenigen Beispiele zeigen, daß der Vorteil der Erzeugung hoher Temperaturen auf kleinstem Raum ein breites Feld von Anwendungen mit interessanten Ergebnissen erwarten läßt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln. Ein besonderer Dank gilt Herrn Organista (Kiel)

vom Deutschen Verband für Schweißtechnik für die komplizierten Schweißarbeiten des doppelwandigen Reaktionsgefäßes sowie der Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie für den Bau der Einzelteile und die abschließende Bearbeitung.

Eingegangen am 3. Juni 1994 [A 68]

- [1] A. Einstein, *Phys. Z.* **1917**, 18, 121.
- [2] J. Gordon, H. J. Zeiger, C. H. Townes, *Phys. Rev.* **1955**, 99, 1264.
- [3] N. G. Basov, A. M. Prokhorov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1954**, 28, 249.
- [4] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493.
- [5] R. B. Hall, *Laser Focus* **1982**, 9, 57.
- [6] K. Kleinermann, J. Wolfrum, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 38.
- [7] F. P. Schäfer, *J. Appl. Phys. B* **1988**, 46, 199.
- [8] D. Bäuerle, *J. Appl. Phys. B* **1988**, 46, 261.
- [9] U. Schindewolf, *Chem. Unserer Zeit* **1972**, 6, 17.
- [10] W. W. Duley, *CO₂ Lasers, Effects and Applications*, Academic Press, London, **1976**.
- [11] K. Tradowsky, *Laser: Grundlagen, Technik, Anwendung*, 3. Aufl., Vogel, Würzburg, **1977**.
- [12] E. Grunwald, D. F. Dever, P. M. Keehn, *Megawatt Infrared Laser Chemistry*, Wiley, New York, **1976**.
- [13] H. Müller-Buschbaum, H. Pausch, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 371.
- [14] H. Müller-Buschbaum, H. Pausch, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 375.
- [15] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 22.
- [16] T. B. Reed, *Directed Heating with Atoms, Electrons and Photons*; ASM Tech. Dept., New York, **1962**.
- [17] T. B. Reed, *Proc. XIX. Natl. Electron Conf.*, Chicago, **1963**, 645.
- [18] T. B. Reed, *Sci. Ind.* **1965**, 12, 1.
- [19] C. K. N. Patel, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 1187.
- [20] C. K. N. Patel, P. K. Tien, J. H. McFee, *Appl. Phys. Lett.* **1965**, 7, 290.
- [21] K. Gürs, *Z. Angew. Phys.* **1968**, 25, 379.
- [22] K. Scheunemann, H. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1879.
- [23] M. Harder, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 833.
- [24] A.-R. Schulze, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 255.
- [25] K. Schükel, H. Müller-Buschbaum, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, 23, 154.
- [26] R. Brandt, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 18.
- [27] F. Schröder, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 211.
- [28] F. Schröder, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 959.
- [29] F. Schröder, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 561, 7.
- [30] F. Schröder, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 59.
- [31] H. Müller-Buschbaum, S. Münchau, *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, 175.
- [32] H. Müller-Buschbaum, M. Wolters, *J. Alloys Compd.* **1994**, 210, L1.
- [33] H. Müller-Buschbaum, S. Frenzen, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 919.
- [34] I. Rüter, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 573, 89.
- [35] H. Mevs, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1990**, 157, 173.
- [36] H.-L. Keller, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 266.
- [37] H.-L. Keller, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 263.
- [38] M. Ralle, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 378.
- [39] M. Ralle, M. Jansen, *J. Alloys Compd.* **1994**, 203, 7.
- [40] J. Geb, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 48.
- [41] M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1446.
- [42] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 1340.
- [43] M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 539.
- [44] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 10.
- [45] M. Jansen, C. Linke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 95.
- [46] M. Jansen, C. Linke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 653.
- [47] M. Soll, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1990**, 162, 169.
- [48] M. Soll, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **1990**, 121, 787.
- [49] M. Soll, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1991**, 170, 321.
- [50] M. Soll, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 295.
- [51] M. Soll, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **1991**, 122, 915.
- [52] T. Hansen, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 67.
- [53] T. Hansen, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1137.
- [54] T. Hansen, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1471.
- [55] H. Pausch, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 184.
- [56] H. Pausch, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 1.
- [57] H. Pausch, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 113.
- [58] H. Müller-Buschbaum, W. Muschick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 412, 209.
- [59] W. Muschick, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1064.
- [60] J. Krüger, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 103.
- [61] J. Krüger, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 526, 60.
- [62] J. Krüger, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1985**, 109, 37.
- [63] H. Müller-Buschbaum, H. Mevs, *J. Less-Common Met.* **1987**, 136, 193.
- [64] H. Müller-Buschbaum, A. Lenz, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 173.
- [65] A.-R. Schulze, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 837.
- [66] A.-R. Schulze, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 48.
- [67] A.-R. Schulze, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 471, 59.
- [68] H. Müller-Buschbaum, A. Boehlke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 212.
- [69] F. Schröder, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 211.
- [70] S. Schiffer, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 25.
- [71] H. Müller-Buschbaum, I. Rüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 109.
- [72] U. Rohweder, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1989**, 152, 7.
- [73] N. Krishnamachari, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 881.
- [74] R. Gopal, J. S. Rutherford, B. E. Robertson, *J. Solid State Chem.* **1980**, 32, 29.
- [75] B. Jasper-Tönnies, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 161.
- [76] S. J. Poulsen, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 917.
- [77] L. Jahnberg, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 2548.
- [78] M. Gasperin, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 739.
- [79] L. Jahnberg, S. Andersson, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 1248.
- [80] P. Tiedemann, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 201.
- [81] E. F. Bertaut, M. Guillen, *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **1966**, 72, 57.
- [82] H. Müller-Buschbaum, K. Scheunemann, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1091.
- [83] H. Müller-Buschbaum, J.-P. Werner, *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, L11.
- [84] M. F. Queyroux, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1965**, 259, 1522.
- [85] M. R. Collongues, M. F. Queyroux, M. Perez Y Jorba, M. J.-C. Gilles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1141.
- [86] P. Tiedemann, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 520, 71.
- [87] D. Chales de Beaulieu, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 669.
- [88] D. Chales de Beaulieu, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 472, 33.
- [89] E. Cuno, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 89.
- [90] E. Cuno, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **1989**, 120, 1.
- [91] E. Cuno, H. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1989**, 146, L11.
- [92] S. Schiffer, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 542, 25.
- [93] H. Müller-Buschbaum, I. Rüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 109.
- [94] D. Chales de Beaulieu, H. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **1982**, 113, 415.
- [95] P. Ehrlich, *Z. Elektrochem.* **1939**, 45, 362.
- [96] K. Schükel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 523, 69.
- [97] F. X. Eder, *Moderne Meßmethoden der Physik II*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1956**.
- [98] C. R. Barber, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **1950**, 63, 492.
- [99] S. Möhr, *Dissertation*, Universität Kiel, **1994**.
- [100] S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1175.
- [101] S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1994**, 210, 115.
- [102] S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, 199, 203.
- [103] J. Schmachtel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 243.
- [104] B. H. Baur, E. Tillmanns, W. Hofmeister, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, 11, 2021.
- [105] S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 911.
- [106] S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 915.
- [107] G. Tsotridis, H. Rother, E. D. Hondros, *Naturwissenschaften* **1989**, 76, 216.