

Lithiumnitridometallate
und
Lithiumbismutidnitride

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2003

vorgelegt von

Ulrike Weisser

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 2003

Dekan	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter	Prof. Dr. Dr. h.c. J. Strähle
2. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1999 bis April 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle

danke ich für die großzügige Freiheit und freundliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. E. Schweda

danke ich für seine ständige Gesprächsbereitschaft.

Danken möchte ich ebenfalls:

allen Kolleginnen und Kollegen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit in irgend einer Form unterstützt haben,

Prof. Dr. F. García Alvarado und Prof. Dr. A. Kuhn, die den Aufenthalt an der Universidad San Pablo CEU (Madrid) möglich gemacht haben,

Prof. Dr. M. Ruck und Dipl.-Chem. S. Hampel für die Einkristallmessungen an $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines.....	2
2.1	Binäre Nitride	2
2.1.1	Anwendungen und Eigenschaften.....	3
2.2	Ternäre Nitride des Lithiums.....	4
2.2.1	Anti-La ₂ O ₃ -Typ.....	5
2.2.2	Varianten des Li ₃ N-Typs.....	5
2.2.3	Geordnete Varianten oder Überstrukturen des Li ₂ O-Typs.....	6
3	Li₇MnN₄-Li₅ReN₄.....	11
3.1	Li ₅ ReN ₄	11
3.1.1	Synthese	11
3.1.2	Struktur.....	13
3.1.3	Charakterisierung	19
3.1.4	Zusammenfassung.....	28
3.2	Li ₇ MnN ₄	29
3.2.1	Synthese	29
3.2.2	Charakterisierung	30
3.2.3	Zusammenfassung.....	36
3.3	Elektrochemische Ein- und Auslagerung von Lithium an Li ₅ ReN ₄ und Li ₇ MnN ₄ 37	
3.3.1	Zusammenfassung.....	47
4	Das System Li - Bi - N.....	48
4.1	Verbindungen der Summenformel Li ₃ A mit A = N, P, As, Sb, Bi.....	48
4.1.1	Li ₃ N-Typ	48
4.1.2	Li ₃ Bi-Typ	49
4.1.3	Na ₃ As-Typ.....	49
4.2	Li ₉ Bi ₂ N.....	51
4.2.1	Synthese	51

4.2.2	Tetragonale Modifikation.....	55
4.2.3	Orthorhombische / monokline Modifikation.....	62
4.2.4	Vergleich von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ mit $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	66
4.2.5	Charakterisierung	69
4.2.6	Zeigt die Struktur von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ Gemeinsamkeiten mit einem, der in der Reihe Li_3A mit $\text{A} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ verwirklichten Strukturtypen?	71
4.3	$\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$	73
4.3.1	Synthese	73
4.3.2	Struktur.....	74
4.3.3	Charakterisierung	79
4.3.4	Zusammenfassung.....	80
5	Experimenteller Teil	82
5.1	Ausgangsmaterialien	82
5.2	Synthesen.....	82
5.2.1	Li_5ReN_4 und Li_7MnN_4	82
5.2.2	$\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$	84
5.3	Physikalisch-chemische Untersuchungen.....	85
5.3.1	Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern.....	85
5.3.2	In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern	86
5.3.3	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristalle.....	86
5.3.4	Lithiumgehalt	86
5.3.5	Stickstoffgehalt.....	87
5.3.6	Magnetische Messungen	87
5.3.7	Elektrochemische Untersuchungen	87
6	Zusammenfassung.....	89
7	Anhang.....	92
8	Literaturverzeichnis	94

1 Einleitung

Bis heute sind weit mehr als 10000 oxidische Verbindungen – sowohl natürlich vorkommende als auch synthetisch hergestellte – untersucht und charakterisiert worden. Dagegen sind nur einige hundert Nitride bekannt, und das, obwohl Stickstoff Hauptbestandteil der Atmosphäre ist. Eine Tatsache, über die schon Wilhelm Ostwald [1] im Jahre 1903 berichtet. Am Anfang seines Artikels „Stickstoff – Eine Lebensfrage“ schreibt er:

„Unter den chemischen Elementen, aus denen sich der Leib der Lebewesen, der niedrigsten wie der höchsten, zusammensetzt, spielt der Stickstoff eine besondere, aristokratische Rolle. Während die anderen Elemente, Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Eisen u. s. w. ebenso bereitwillig in chemische Verbindungen übergehen, wie sie sich aus ihnen wieder absondern, bildet der Stickstoff nur sehr schwierig Verbindungen und ist sehr geneigt, aus ihnen wieder auszutreten. Ein Ausdruck dieser Eigenschaft ist die Tatsache, daß der freie Stickstoff vier Fünftel der Atmosphäre ausmacht, während der gebundene, der sich meist in der festen und flüssigen Erdrinde befindet, wahrscheinlich weniger als ein Millionstel derselben beträgt. ...“

In dieser Arbeit werden im ersten Teil ternäre Lithiumnitridometallate der Übergangsmetalle vorgestellt und die Verbindung Li_5ReN_4 strukturell in die Reihe Li_xMN_4 , $x = 7, 6, 5$; $M = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn}$ eingeordnet. Es schließt sich ein Kapitel über elektrochemische Einlagerung von Lithium in Li_5ReN_4 und elektrochemische Auslagerung aus Li_7MnN_4 an. Im zweiten Teil werden die Lithiumbismutidnitride $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ vorgestellt.

2 Allgemeines

2.1 Binäre Nitride

Binäre Nitride sind von vielen chemischen Elementen bekannt. In Abbildung 1 (entnommen aus [2]) sind Elemente, von denen binäre Nitride existieren, grau unterlegt. Desweiteren gibt es noch Nitride der Seltenerdmetalle mit der Summenformel SeN ($\text{Se} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) sowie Th_3N_4 und UN_2 . Die binären Alkalimetallnitride, mit Ausnahme von Lithiumnitrid galten als instabil. Dennoch ist es kürzlich [3] gelungen, Na_3N herzustellen und dessen Struktur aufzuklären. Na_3N fällt bei 77 K als amorpher Festkörper an. Von 200 K bis 360 K liegt es im Anti- ReO_3 -Typ vor. Bei 360 K zersetzt sich Na_3N zu Na und N_2 . Binäre Nitride der höheren Homologen der achten Nebengruppe sind bisher nicht beobachtet worden.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Abbildung 1: Von den grau unterlegten Elementen sind binäre Nitride bekannt; entnommen aus [2].

2.1.1 Anwendungen und Eigenschaften

Binäre Nitride haben vielfältige technische Anwendungen. Einige Eigenschaften von BN, AlN, TaN und TiN sind beispielsweise hohe Wärmeleitfähigkeit, geringe Wärmeausdehnung, großer elektrischer Widerstand, kleine Dielektrizitätskonstante und Durchlässigkeit für Mikrowellen. Außerdem sind sie chemisch weitgehend inert. Daraus ergeben sich Anwendungen wie Überzug von Tiegeln, Plastikfilmen oder Fernschröhren.

Die große Stabilität dieser Verbindungen erklärt sich durch ihre Kristallstruktur. Sie kristallisieren alle in hochvernetzten Strukturtypen wie Wurtzit, Zinkblende und Natriumchlorid, oder die Strukturen zeichnen sich durch starke kovalente Bindungen aus, wie es im graphitanalogen Bornitrid der Fall ist.

Die meisten Nitride sind aber sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Sie zersetzen sich an feuchter Luft zu Metalloxid bzw. Metallhydroxid und Ammoniak. Der Grund für die geringe Stabilität an Luft und die bevorzugte Bildung von Oxiden ist die starke Dreifachbindung im Stickstoffmolekül (941 kJ/mol). Die Energie der O–O-Bindung ist ca. halb so groß (500 kJ/mol). Das führt zu einer kleinen freien Bildungsenthalpie der Nitride für die Bildung aus den Elementen.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei Stabilitätsbetrachtungen von Nitriden ist die Bindungsart. Trotz der großen Elektronegativität des Stickstoffs (3,0) sind ionische Bindungsanteile recht unbedeutend und die kovalenten Bindungen überwiegen. Nur wenn in einer Verbindung das Metall-Stickstoff-Verhältnis sehr groß ist, überwiegen ionische Bindungsanteile.

2.2 Ternäre Nitride des Lithiums

Erste Berichte über ternäre Nitride findet man im Jahr 1908. In Abeggs Handbuch [4] ist ein Beitrag über qualitative Beobachtungen einer Stickstoffaufnahme durch Eisen im Gemisch mit Lithiumnitrid.

Unter dem Gesichtspunkt der Erforschung der Ammoniaksynthese erfolgten einige Arbeiten über die katalytische Wirkung des Eisens und möglicher Eisen-Stickstoffverbindungen als aktive Zwischenstufen bei der Bildung von Ammoniak. Es wurde in den meisten Arbeiten keine nennenswerte Stickstoffaufnahme durch reines Eisen nachgewiesen.

Frankenburger et al. [5] bestätigten 1926 ihre Vermutung, daß die größere Stickstoffaufnahme von Eisen im Gemisch mit Lithiumnitrid nicht auf der katalytischen Wirkung des Lithiumnitrids beruht, sondern daß komplexe Verbindungen aus Lithium, Eisen und Stickstoff von bedeutend höherer Stabilität entstehen. Sie konnten die Verbindung Li_3FeN_2 darstellen und untersuchen.

Von 1940 bis 1970 wurde von Juza et al. eine Reihe weiterer ternärer Nitride synthetisiert, strukturell charakterisiert und in einem ersten Übersichtsartikel [6] zusammengefaßt. In diesem Artikel wird die Wahl des Lithiums als stets vorhandene Komponente wie folgt erklärt:

Das stark elektropositive Lithium hat ein niedriges Ionisierungspotential, und seine Verbindungen sind stark polar. In Li_3N oder Li_3P ist der Anteil der polaren Bindung größer als etwa in AlN bzw. AlP oder gar in einem Übergangsmetallnitrid bzw. -phosphid. Bei dem Übergang von einer binären Verbindung eines Metalls mit einem Element der Stickstoffgruppe zu einer ternären, Lithium enthaltenden Verbindung des gleichen Metalls, sollte demnach der polare Bindungsanteil erhöht werden.

DiSalvo und Clarke [2] geben ein Beispiel für die Erhöhung der Stabilität beim Übergang von einem binären zu einem ternären Nitrid durch Einbau eines elektropositiven Metalls auf Grund induktiver Effekte [7]. Ni_3N und CaNiN enthalten beide formal N^{3-} . Ni_3N zersetzt sich unter einem Stickstoffdruck von einer Atmosphäre schon bei 700 °C zu N_2 und Ni. CaNiN hingegen, hergestellt aus Ca_3N_2 und Ni bei 1000 °C ist unter Stickstoff stabil bis 1100 °C.

Ein weiterer, von Juza, Langer und von Benda angeführter Punkt für die Verwendung des Lithiums ist, daß auch verhältnismäßig hoch geladene Ionen mit Lithiumionen statistisch über eine Punktlage des Gitters verteilt sein können. Dies beruht auf vergleichbaren Ionenradien von Li^+ und M^{n+} .

Die Strukturen der ternären Übergangsmetallnitride mit Lithium lassen sich in drei größere Gruppen einteilen:

1. Anti- La_2O_3 -Typ (A-Typ)
2. Varianten des Li_3N -Typs
3. Geordnete Varianten oder Überstrukturen des Li_2O -Typs

Bei den lithiumhaltigen Nitriden der ersten Übergangsmetallperiode werden vorwiegend zwei Strukturtypen verwirklicht. Die frühen Übergangsmetalle, vom Titan bis zum Mangan, bilden geordnete Varianten des Li_2O -Typs. Cobalt, Nickel und Kupfer bilden Nitride, die sich vom Li_3N ableiten lassen. Von Eisen existieren beide Strukturvarianten.

2.2.1 Anti- La_2O_3 -Typ

Verbindungen der Zusammensetzung Li_2MN_2 existieren für die Übergangsmetalle $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ und auch für Ce, Th und U [8], [9]. Lithium und das Metall M sind tetraedrisch und oktaedrisch von Stickstoff koordiniert.

2.2.2 Varianten des Li_3N -Typs

Im Lithiumnitrid kann das Lithiumatom auf der Wyckoff Position 1b ($00^{1/2}$), durch Kobalt, Nickel oder Kupfer in statistischer Verteilung teilweise ersetzt werden. Man kann von einer Mischkristallbildung zwischen Li_3N und Co_3N bzw. Ni_3N und Cu_3N sprechen. Die Übergangsmetalle liegen in diesen Verbindungen einwertig vor [10].

2.2.3 Geordnete Varianten oder Überstrukturen des Li₂O-Typs

Hier kann man die Verbindungen nach ihrem Übergangsmetall zu Stickstoff-Verhältnis in vier Klassen einteilen.

- | | | | |
|----|------|-----|---|
| 1. | ÜM:N | 1:1 | Bsp.: LiZnN [11] |
| 2. | ÜM:N | 1:2 | Bsp.: Li ₄ FeN ₂ [12] |
| 3. | ÜM:N | 1:3 | Bsp.: Li ₅ TiN ₃ [13] und Li ₄ TaN ₃ [14] |
| 4. | ÜM:N | 1:4 | Bsp.: folgende Kapitel |

2.2.3.1 Bauprinzip der Lithiumnitridometallate der 5., 6. und 7. Nebengruppe

In den vom Li₂O-Typ abgeleiteten Strukturen liegen die Übergangsmetalle fast immer in ihren höchst möglichen Oxidationsstufen vor. Mit Elementen der fünften Nebengruppe gibt es Li₇VN₄ [15], Li₇NbN₄ [16] und Li₇TaN₄[17]. Die Übergangsmetalle sind in der Oxidationsstufe +5. Die Stickstoffatome bilden eine kubisch dichteste Packung und alle Tetraederlücken werden geordnet von Lithium und Übergangsmetall besetzt, so daß man eine kubische Überstruktur des Li₂O-Typs mit doppelter Gitterkonstanten erhält. Mit Elementen der sechsten Nebengruppe existieren Li₆CrN₄, Li₆MoN₄ und Li₆WN₄ [18]. Auch hier liegen die Übergangsmetalle in den höchsten Oxidationsstufen vor. Das hat zur Folge, daß für den Ladungsausgleich nur sechs Lithiumatome pro Formeleinheit benötigt werden und somit eine Tetraederlücke unbesetzt bleibt. Die geordnete Besetzung der Lücken mit Lithium und Übergangsmetall führt zu einer tetragonalen Überstruktur mit einer in a- und b-Richtung um den Faktor $\sqrt{2}$ größeren Gitterkonstanten.

Überträgt man dieses Prinzip auf die siebte Nebengruppe, so gelangt man zu Verbindungen der Zusammensetzung Li₅MN₄ mit dem Übergangsmetall in der Oxidationsstufe +7 und dementsprechend fünf Lithiumatomen pro Formeleinheit, und man erwartet eine Verzerrung der kubischen Li₂O-Struktur.

Schon seit 1959 ist die Verbindung Li_7MnN_4 bekannt [19]. Mangan ist nicht in seiner höchsten Oxidationsstufe, sondern liegt in +5 vor. Die Verbindung ist kubisch, mit doppelter Gitterkonstanten ausgehend von Li_2O , kristallisiert aber im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen der fünften Nebengruppe in der Raumgruppe $\bar{\text{P}}43\text{n}$ und nicht in $\text{Pa}\bar{3}$.

Nun stellt sich die Frage, warum sich das oben beschriebene Bauprinzip bei der Manganverbindung nicht fortsetzt.

Möglicherweise ist das Mn^{7+} -Ion zu klein für tetraedrische Koordination.

In Tabelle 1 sind die effektiven Ionenradien und die Radienverhältnisse einiger Ionen zum Nitridion aufgelistet.

Tabelle 1: Effektive Ionenradien und Radienverhältnisse

Ion	Effektiver Ionenradius [20] (Koordinationszahl 4) [\AA]	Radienverhältnis $\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Nitridion}}}$
N^{3-}	1,46	
Li^+	0,59	0,40
V^{+5}	0,355	0,24
Nb^{+5}	0,48	0,33
Ta^{+5}	0,64	0,43
Cr^{6+}	0,26	0,18
Mo^{6+}	0,41	0,28
W^{6+}	0,42	0,29
Mn^{5+}	0,33	0,23
Mn^{7+}	0,25	0,17
Re^{5+}	0,58	0,40
Re^{7+}	0,38	0,26

Aufgrund geometrischer Gegebenheiten ist bei einem Radienverhältnis $\frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Nitridion}}}$

zwischen 0,22 und 0,41 für das Kation tetraedrische Koordination zu erwarten.

Betrachtet man die in Tabelle 1 aufgeführten Radienverhältnisse, so fällt auf, daß Ta^{5+} für tetraedrische Koordination zu groß ist und daß sowohl Cr^{6+} als auch Mn^{7+} zu klein sind.

Da nun eine gegebene Struktur aufgrund coulombscher Wechselwirkungen zu große Kationen eher tolerieren kann als zu kleine, ist die Existenz von Li_7TaN_4 noch erklärbar.

Das Nitridochromat(VI) weist bei näherer Betrachtung einige Besonderheiten auf.

Für Li_6CrN_4 liegt noch keine Strukturbestimmung vor. Gudat et al. [18] konnten Pulverproben analog zu Li_6MoN_4 und Li_6WN_4 tetragonal indizieren. Aber die berechneten Reflexintensitäten (mit den Lageparametern der Molybdän- bzw. Wolframverbindung) zeigen größere Abweichungen zu den gemessenen. Vermutlich liegt eine noch nicht erkannte Überstruktur vor.

Neben Li_6CrN_4 gibt es noch $\text{Li}_{15}\text{Cr}_2\text{N}_9$. Diese Struktur konnte von Gudat et al. [18] aus Einkristalldaten aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4/ncc$ und ist ebenfalls als Variante der Li_2O -Struktur zu beschreiben.

Lithiumnitridochromat(VI) weicht dem oben beschriebenen Bauprinzip der Lithiumnitridometallate der Nebengruppenelemente mit den Metallatomen in der höchsten Oxidationsstufe aus, indem sonst in dieser Reihe nicht verwirklichte Überstrukturen gebildet werden.

Das Lithiumnitridomanganat weicht dem oben beschriebenen Prinzip aus, indem Mangan nicht in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt, sondern in der Oxidationsstufe +5.

Es wäre zu erwarten, daß die Manganverbindung in der selben Raumgruppe kristallisiert wie die entsprechenden Verbindungen der fünften Nebengruppe. Um einen Überblick über die Raumgruppen der Lithiumnitridometallate der fünften, sechsten und

siebten Nebengruppe zu erhalten, sind in Tabelle 2 die Raumgruppen und die entsprechenden Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 2: Raumgruppen der Verbindungen Li_xMN_4 mit $x = 7, 6, 5$; $M = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re}$.

	Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter [\AA]
5. Nebengruppe	$\beta\text{-Li}_7\text{VN}_4$ Li_7NbN_4 Li_7TaN_4	$\text{Pa}\bar{3}$	$a = 9,825$
6. Nebengruppe	Li_6CrN_4 Li_6MoN_4 Li_6WN_4 $\alpha\text{-Li}_7\text{VN}_4$	$\text{P}4_2/\text{nmc}$	$a = 6,673$; $c = 4,925$
7. Nebengruppe	Li_5ReN_4	Pmmn	$a = 6,719$; $b = 6,627$; $c = 4,893$
	Li_7MnN_4 $\gamma\text{-Li}_7\text{VN}_4$	$\text{P}\bar{4}3\text{n}$	$a = 9,551$

Li_7MnN_4 kristallisiert in der selben Raumgruppe wie die metastabile Modifikation $\gamma\text{-Li}_7\text{VN}_4$. Untersuchungen zur Polymorphie von Li_7VN_4 [21] zeigen, daß Li_7VN_4 in drei Modifikationen vorkommen kann. $\gamma\text{-Li}_7\text{VN}_4$ ($\text{P}\bar{4}3\text{n}$) wird bei niedrigeren Temperaturen ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 30 h) oder kürzeren Reaktionszeiten ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h) erhalten. Es geht bei höherer Temperatur oder nach längerer Zeit ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 50 h - $850\text{ }^\circ\text{C}$, 20 h) monotrop in $\beta\text{-Li}_7\text{VN}_4$ ($\text{Pa}\bar{3}$) über. Aufgrund der Präparationsbedingungen und der geringeren Dichte von $\gamma\text{-Li}_7\text{VN}_4$ im Vergleich mit $\beta\text{-Li}_7\text{VN}_4$ kann angenommen werden, daß die γ -Modifikation metastabil ist. Bei Temperaturen oberhalb von $850\text{ }^\circ\text{C}$ wird $\alpha\text{-Li}_7\text{VN}_4$ ($\text{P}4_2/\text{nmc}$) enantiomorph aus $\beta\text{-Li}_7\text{VN}_4$ erhalten.

Die Summenformel der Mangan- und der Vanadium- Verbindungen ist identisch, die Ionenradien von Mn^{5+} und V^{5+} sind praktisch gleich groß, aber die Manganverbindung kristallisiert in der Raumgruppe der metastabilen Modifikation von Li_7VN_4 . In Tabelle 2 sind in den ersten drei Zeilen die Verbindungen mit der Elektronenkonfiguration d^0 der Übergangsmetalle zu finden. Li_7MnN_4 befindet sich, zusammen mit $\gamma\text{-Li}_7\text{VN}_4$ in der untersten Zeile. In Li_7MnN_4 hat Mangan noch zwei d-Elektronen. Das macht sich auch in der Farbe der Verbindungen bemerkbar. Li_7MnN_4 ist dunkelgrau bis schwarz, alle anderen Verbindungen sind farblos bis gelb. Daß Li_7MnN_4 in der Raumgruppe $\bar{P}43n$ kristallisiert und nicht in $\bar{P}a3$, liegt möglicherweise an der elektronischen Struktur der Verbindung.

Nach dem vorgestellten Bauprinzip müßte die entsprechende Rhenium-Verbindung die Summenformel Li_5ReN_4 haben. Von Christner [22] wurde 1982 eine Verbindung aus Lithium, Rhenium und Stickstoff hergestellt. Die Raumgruppe wird als Pmmn bestimmt. Die Gitterparameter, die er erhält sind :

$$a = 6,632 \text{ \AA}$$

$$b = 6,676 \text{ \AA}$$

$$c = 4,894 \text{ \AA}.$$

Aufgrund der durchgeführten Analytik gibt er als wahrscheinliche Zusammensetzung $\text{Li}_{7+x}\text{ReN}_4$ an. Er nimmt an, daß alle Tetraederlücken besetzt sind und Lithium möglicherweise noch Oktaederlücken besetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Li-Re-N-Verbindung die selbe Elementarzelle und die selbe Raumgruppe gefunden, aber es konnte die Zusammensetzung Li_5ReN_4 , wie nach dem oben beschriebenen Prinzip vorhergesagt, bestätigt werden.

3 Li_7MnN_4 – Li_5ReN_4

3.1 Li_5ReN_4

3.1.1 Synthese

Aus Lithiumnitrid und Rheniumpulver kann Li_5ReN_4 im Stickstoffstrom oder im Ammoniakstrom hergestellt werden. Als Tiegelmaterial hat sich Graphit bewährt.

Es wurden verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen der Edukte und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

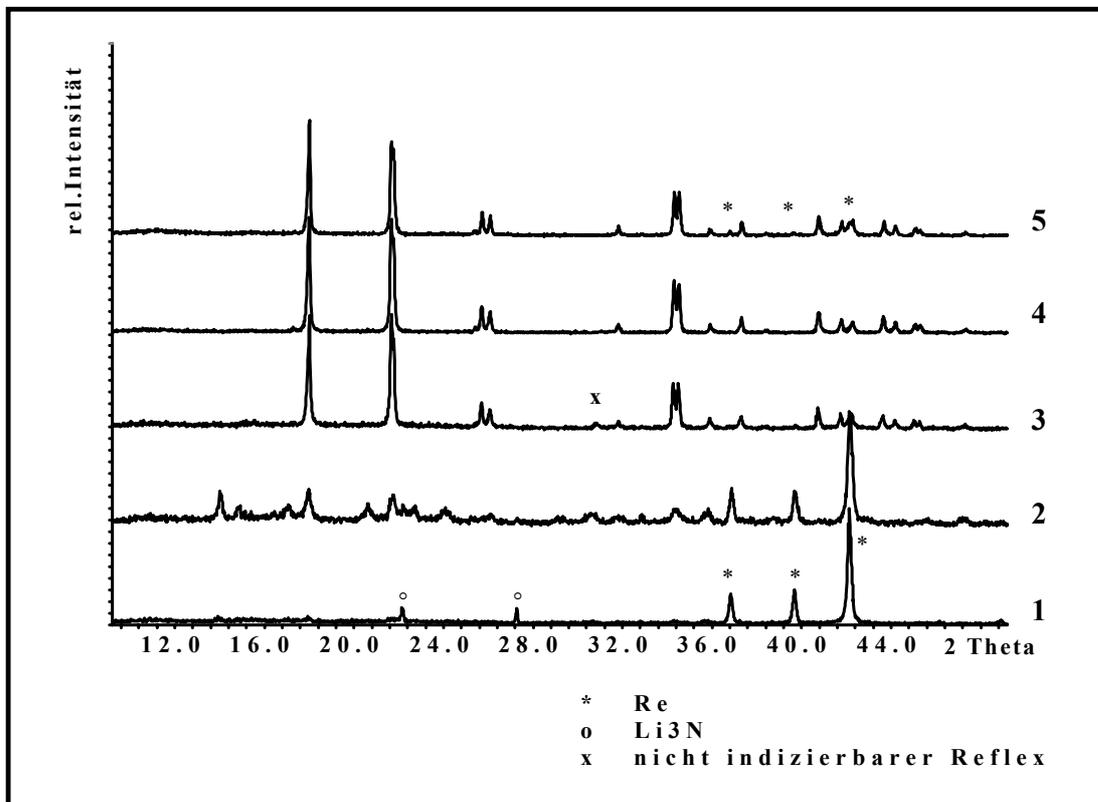
Setzt man die Edukte formelgemäß ein, nitridiert in Stickstoff bei 650 °C, so erhält man Li_5ReN_4 und Re. Dies erklärt sich durch die erhebliche Flüchtigkeit des Lithiums bei 650 °C.

Bei einem Verhältnis von 3,76 mol Lithiumnitrid zu einem mol Rhenium erhält man röntgenographisch einphasiges Li_5ReN_4 . Als Temperaturprogramm bewährte sich: in drei Stunden auf 450 °C heizen, zwölf Stunden bei 450 °C halten, in drei Stunden auf 650 °C heizen, 48 Stunden bei 650 °C halten und bei maximaler Abkühlrate des Ofens auf Raumtemperatur abkühlen. Das eventuell noch vorhandene Lithiumnitrid kann entfernt werden, indem die Substanz unter Vakuum in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und bei 650 °C zwölf Stunden getempert wird. Die Ampulle ist nach der Reaktion stellenweise rot beschlagen und die Substanz hellbeige.

Tabelle 3 enthält die Reaktionsbedingungen und eine kurze Charakterisierung des jeweiligen Produktes. Die Nummern entsprechen den Nummern der Diffraktogramme in Abbildung 2.

Tabelle 3: Präparationsbedingungen und kurze Charakterisierung

Temperaturprogramm	Farbe	Charakterisierung	Nummer
In 3h auf 450 °C, 12h halten, in 3h auf 550 °C, 24h halten	dunkelrot	Li ₃ N und Re	1
Zusätzlich in 2h auf 575 °C, 12h halten	olivgrün-braungrau	Schon etwas Li ₅ ReN ₄ vorhanden, Re	2
Zusätzlich in 2h auf 625 °C, 12h halten	gelb	Li ₅ ReN ₄ und ein zusätzlicher Reflex bei 32°	3
Zusätzlich in 2h auf 650 °C, 12h halten	beige	Li ₅ ReN ₄	4
Zusätzlich in 2h auf 675 °C, 12h halten	beige	Li ₅ ReN ₄ und etwas Re	5

**Abbildung 2: Entstehung von Li₅ReN₄**

3.1.2 Struktur

Das Diffraktogramm von Li_5ReN_4 konnte analog zu den Angaben von Christner [22] orthorhombisch indiziert werden mit den Gitterparametern:

$$a = 6,719(2) \text{ \AA}$$

$$b = 6,627(2) \text{ \AA}$$

$$c = 4,893(1) \text{ \AA}.$$

Aufgrund der vorhandenen systematischen Auslöschungen wurde in der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr.59) mit Expo [23] die Struktur gelöst und die erhaltene Struktur mit Fullprof [24] verfeinert. Abbildung 3 zeigt das gemessene und das berechnete Diffraktogramm und die Differenz der beiden. In Tabelle 4 sind die Daten zur Strukturverfeinerung und in Tabelle 5 die Atomlagen aufgeführt.

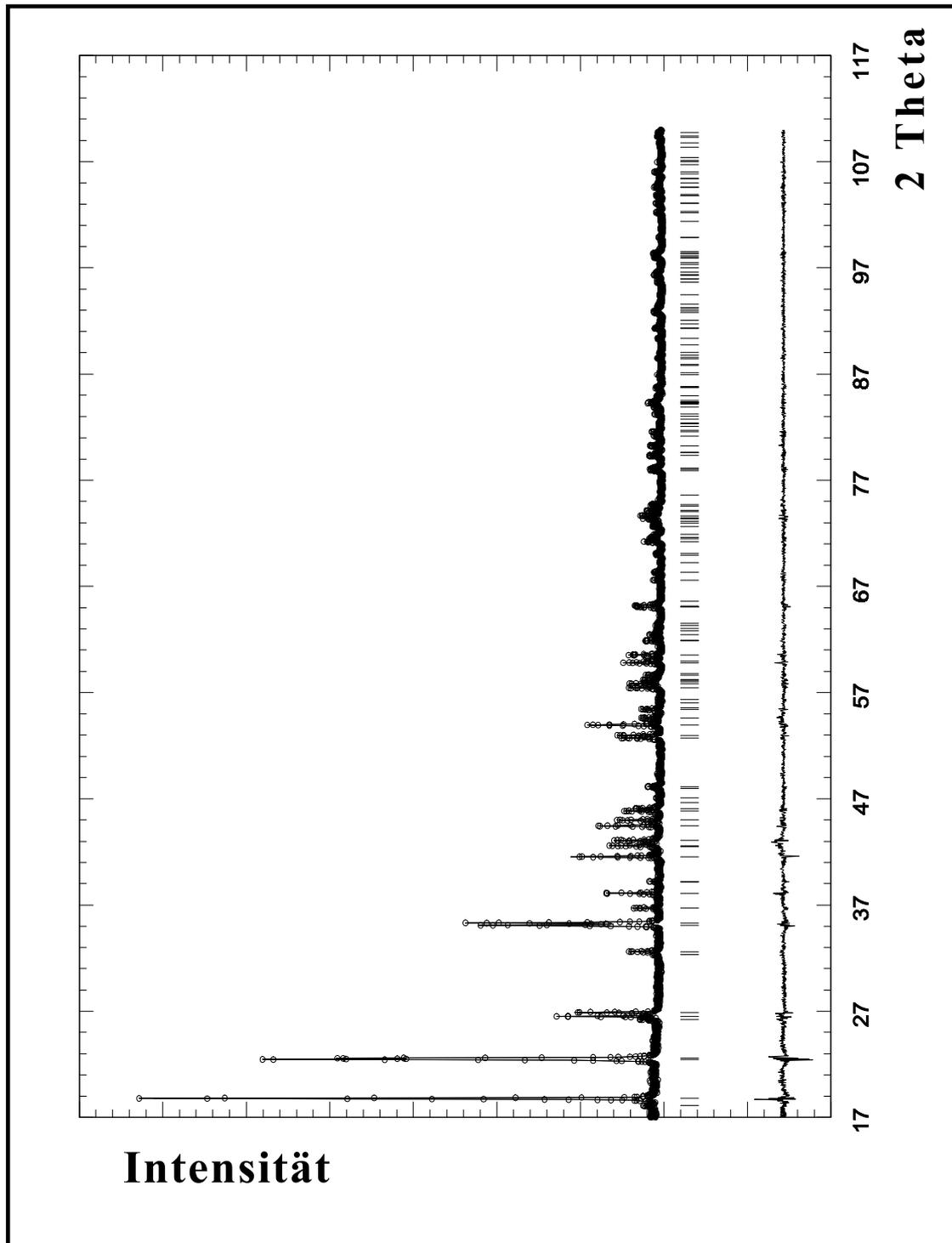


Abbildung 3: Gemessene Intensität (Kreise), berechnete Intensität (durchgezogene Linie) von Li_5ReN_4 mit Reflexlagen und Differenzkurve.

Tabelle 4: Daten zur Strukturverfeinerung

Summenformel	Li_5ReN_4
Molmasse	276,94 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn (Nr. 59)
Gitterparameter	$a = 6,719(2) \text{ \AA}$ $b = 6,627(2) \text{ \AA}$ $c = 4,893(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$218(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	2
Diffraktometer	Siemens D 5000, Transmission
Strahlung	Cu $K\alpha_1$
Meßbereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Verfeinerter Bereich	$16,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Meßtemperatur	RT
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	Expo, Fullprof
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	10501
Anzahl der unabhängigen Reflexe	164
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Davon Profilparameter	13
Davon Intensitätsbestimmende	14
R_p	13,1 %
R_{wp}	25,2 %
R_{Bragg}	6,53 %
χ^2	1,48

Tabelle 5: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter von Li_5ReN_4

Atom	Wyckoffpos.	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Re	2b	3/4	1/4	0,2770(2)	1,02(4)
Li1	8g	0,448(2)	0,992(3)	0,247(5)	0,8(4)
Li2	2a	3/4	3/4	0,29(1)	3(1)
N1	4e	3/4	0,489(2)	0,058(3)	1,0(3)
N2	4f	0,521(2)	1/4	0,486(3)	1,8(4)

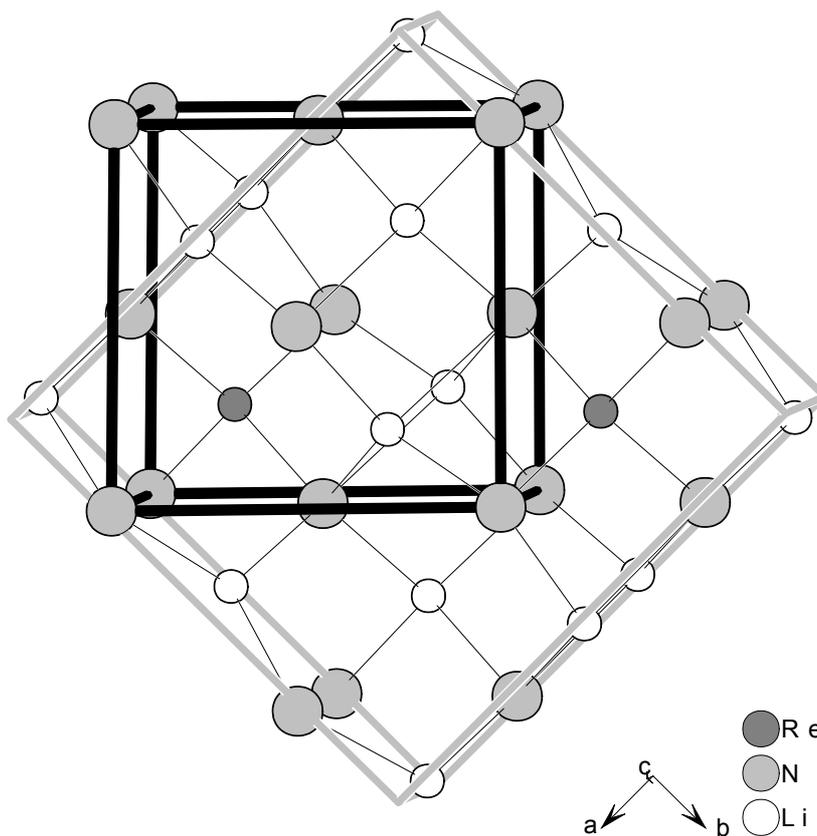


Abbildung 4: Graue Zelle: Elementarzelle von Li_5ReN_4 , schwarze Zelle: Elementarzelle des Li_2O -Typs.

3.1.2.1 Beschreibung der Struktur

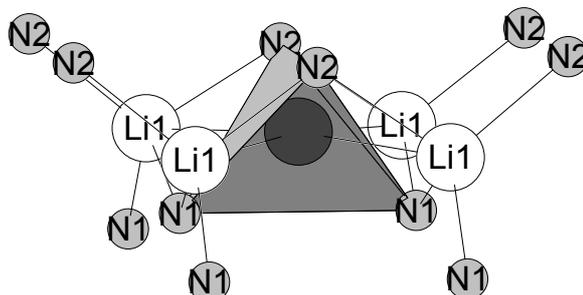
Die Verbindung Li_5ReN_4 kristallisiert isotyp zu $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ [25] in der Raumgruppe Pmmn. Die Struktur lässt sich als Überstrukturvariante des Li_2O -Typs beschreiben. Die Stickstoffatome bilden eine verzerrte kubisch dichteste Packung und die Metallatome besetzen geordnet $\frac{3}{4}$ der Tetraederlücken. Daraus ergeben sich die Vergrößerung der a- und b-Gitterkonstanten um den Faktor $\sqrt{2}$ und die orthorhombische Verzerrung. In Abbildung 4 ist die Verwandtschaft zum Li_2O -Typ dargestellt. Die schwarz umrandete Zelle ist die Elementarzelle der ursprünglichen Li_2O -Struktur. In dieser Zelle ist eine unbesetzte Tetraederlücke dem Rheniumatom benachbart. Die zweite unbesetzte Tetraederlücke liegt auf der Raumdiagonalen, ausgehend von der ersten. Die Flächendiagonalen der ursprünglichen Li_2O -Struktur bilden die a- und b-Gitterkonstanten der Elementarzelle von Li_5ReN_4 . In c-Richtung ändert sich nichts. Da entlang einer Flächendiagonale nur Lithiumatome in den Tetraederlücken sitzen, entlang der anderen Rheniumatome und Lithiumatome bzw. Löcher und Lithiumatome, sind die a- und b-Gitterkonstanten nicht gleich und die Struktur wird orthorhombisch. In Tabelle 6 sind ausgewählte Abstände und in Tabelle 7 ausgewählte Winkel in Li_5ReN_4 aufgelistet.

Tabelle 6: Ausgewählte Abstände in Li_5ReN_4

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Abstand [\AA]
Re-N1	1,91(1)	Li1-N1	2,23(2)
Re-N2	1,84(1)	Li1-N1	2,00(2)
Re-Li1	2,66(2)	Li1-N2	2,13(2)
Re-Li1	3,30(2)	Li1-N2	2,08(2)
Re-Li1	3,12(2)	Li2-N1	2,07(3)
Re-Li2	3,314(1)	Li2-N2	2,13(3)

Tabelle 7: Ausgewählte Winkel in Li_5ReN_4

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1-Re-N1	111(1)	N1-Li1-N1	107,2(8)
N2-Re-N2	111(1)	N1-Li1-N2	88,3(9)
N1-Re-N2	108,2(9)	N1-Li1-N2	102(1)
N1-Li2-N1	113(2)	N1-Li1-N2	125(1)
N1-Li2-N2	106(1)	N1-Li1-N2	122(1)
N2-Li2-N2	117(2)	N2-Li1-N2	104,6(8)

Koordinationsphäre der Rheniumatome**Abbildung 5: Erste und zweite Koordinationsphäre der Rheniumatome; die Lithiumatome sind mit vollständiger erster Koordinationsphäre gezeichnet.**

In der ersten Koordinationsphäre ist Re verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei N1- und N2-Atomen umgeben. Die zweite und dritte Koordinationsphäre wird von Lithium gebildet. Wie Abbildung 5 zeigt, ist Re in der zweiten Koordinationsphäre planar von vier Li1-Atomen umgeben. Das Polyeder der dritten Koordinationsphäre ist ein zweifach überkappter Quader (Abbildung 6). Li1-Atome bilden die Ecken des Quaders, Li2-Atome die Kappen.

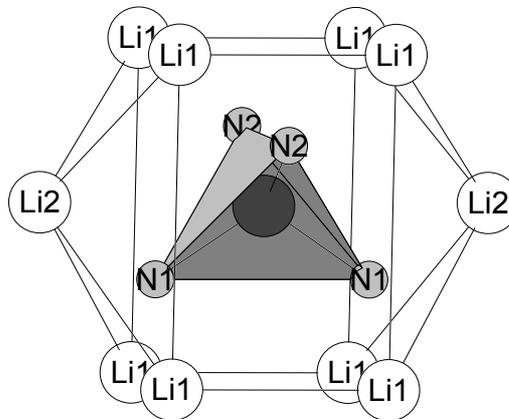


Abbildung 6: Erste und dritte Koordinationssphäre der Rheniumatome

3.1.3 Charakterisierung

Der Stickstoffgehalt der Probe wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Es wurden 20,8 % Stickstoff gefunden. Der theoretische Wert beträgt 20,7 %. Der Lithiumgehalt wurde durch Ionenaustauschchromatographie bestimmt. Es wurden 13,0 % Lithium gefunden. Der theoretische Wert ist 12,5 %. Desweiteren wurde das magnetische Verhalten untersucht, um die Oxidationsstufe des Rheniums zu bestimmen.

3.1.3.1 Magnetisches Verhalten

In Abbildung 7 ist die Molsuszeptibilität von Li_5ReN_4 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Substanz zeigt ein temperaturunabhängig-paramagnetisches Verhalten mit einer Molsuszeptibilität von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Unterhalb von ca. 50 K ist ein geringer Anteil einer paramagnetischen Verunreinigung zu erkennen.

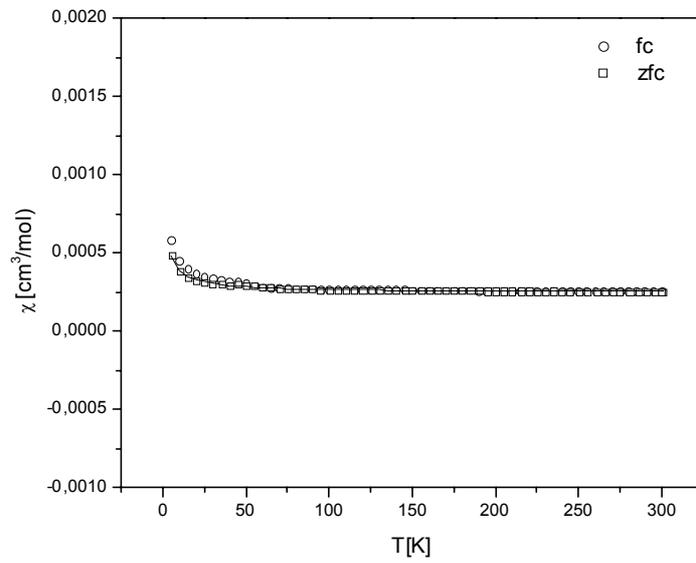


Abbildung 7: Molsuszeptibilität von Li_5ReN_4 aufgetragen gegen die Temperatur; Messung bei 10000 Oe.

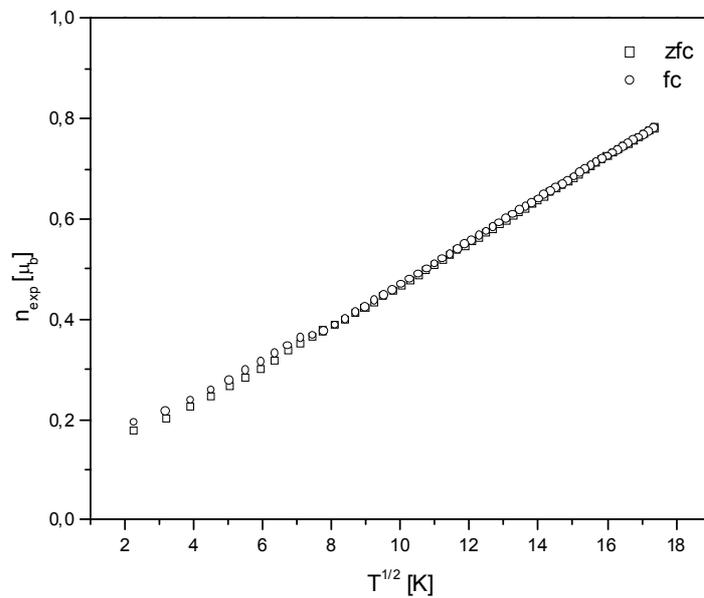


Abbildung 8: Experimentell gefundenes magnetisches Moment aufgetragen gegen die Wurzel der Temperatur.

In Abbildung 8 ist das experimentell gefundene magnetische Moment (in der Einheit Bohrsches Magneton) gegen die Wurzel der Temperatur aufgetragen. In dieser Auftragung muß nach folgender Gleichung eine Gerade resultieren, falls die Suszeptibilität unabhängig von der Temperatur ist.

$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3RT \cdot \chi_{\text{mol}}}{N_A}} = 2,83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot T}$$

Da für diese Verbindung kein metallisches oder halbmimetallisches Verhalten zu erwarten ist (Farbe hellbeige), handelt es sich hierbei um einen großen Beitrag des van Vleckschen Paramagnetismus zur Gesamtsuszeptibilität. Dies mag für eine Verbindung, die Rhenium in der Oxidationsstufe +7 enthält, auf den ersten Blick wunderbar erscheinen. Man findet in der Literatur diverse Beispiele für dieses magnetische Verhalten bei ähnlichen Verbindungen.

Nelson et al. [26] haben magnetische Untersuchungen an Technetium- und Rheniumverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen durchgeführt. Sie fanden einen schwachen van Vleckschen Paramagnetismus für Re_2O_7 , KReO_4 und NH_4ReO_4 . In Tabelle 8 sind die Molsuszeptibilitäten und die berechneten diamagnetischen Beiträge zur Molsuszeptibilität für Re_2O_7 , KReO_4 , NH_4ReO_4 , KMnO_4 und Li_5ReN_4 aufgelistet.

Tabelle 8: Molsuszeptibilitäten für einige Verbindungen, die Mn⁷⁺- und Re⁷⁺-Ionen enthalten

Verbindung	Temperatur [K]	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ [cm ³ /mol]	$\chi_{\text{mol,dia}} \cdot 10^6$ [cm ³ /mol] nach [27] Wert für N ³⁻ geschätzt zu - 15·10 ⁶ [cm ³ /mol]	$(\chi_{\text{mol}} - \chi_{\text{mol,dia}}) \cdot 10^6$ [cm ³ /mol]
Re ₂ O ₇ [26]	402	-16	-135	119
	298	-16		119
	78	-10		125
KReO ₄ [26]	402	-29	-91	62
	298	-26		65
	78	-17		74
NH ₄ ReO ₄ [26]	402	-35	-90	55
	298	-32		58
	78	-29		61
KMnO ₄ [28]	293	≈26	-80	106
NH ₄ ReO ₄ *	298	-42	-90	48
	78	-39		51
	5	-24		66
Li ₅ ReN ₄ *	298	252	-79	331
	78	270		349
	5	480		559

* eigene Messung

Erläuterungen zum van Vleck'schen Paramagnetismus [29], [27]:

Unter der Voraussetzung, daß zwischen den Teilchen, für die die Suszeptibilität quantenmechanisch berechnet wird (Atome, Ionen, Moleküle), keine wesentliche Wechselwirkung herrscht, setzt sich die Molsuszeptibilität nach van Vleck [30] aus drei Anteilen zusammen.

$$\chi_{\text{mol}} = \underbrace{\frac{N_L \overline{M^2}}{3kT}}_1 - \underbrace{\frac{N_L e^2}{6m} \sum_{i=1}^n \overline{R_i^2}}_2 + \underbrace{\frac{2}{3} N_L \sum_{n';n} \frac{|m^0(n, n')|^2}{E(n') - E(n)}}_3 \quad \text{Gleichung 1}$$

Der erste, temperaturabhängige Summand liefert den Anteil, der vom permanenten Moment \overline{M} herrührt.

Mit $\overline{M^2}$: Zeitmittel des Quadrates des magnetischen Momentvektors \vec{M} eines Teilchens, das außerdem über die verschiedenen Zustände K mit dem Faktor $\exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right)$ gemittelt wird.

Dieser Anteil ist paramagnetisch.

Der zweite Summand $-\frac{N_L e^2}{6m} \sum_{i=1}^n \overline{R_i^2}$ liefert einen diamagnetischen Anteil.

Mit $\overline{R_i^2}$: Mittelwert aus dem Integral über den gesamten Raum

$$\overline{R_i^2} = \int \Psi_i^* R \Psi_i d\tau.$$

R: Bahnradius

ψ_i : Eigenfunktion des Elektrons in dem durch i charakterisierten Zustand

ψ_i^* ist konjugiert komplex zu ψ_i

Der dritte Summand liefert wiederum einen paramagnetischen Anteil, der aber im Gegensatz zum ersten Summanden nicht von der Temperatur abhängt. Hierfür gibt es kein klassisches Analogon.

Dieser temperaturunabhängige, paramagnetische Beitrag zur Molsuszeptibilität wird auch van Vleckscher Paramagnetismus genannt. Er entsteht dadurch, daß im Magnetfeld eine endliche, wenn auch sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus einem Zustand n in einen Zustand n' besteht.

Mit $E(n), E(n')$: Eigenwerte dieser Zustände.

$|m^0(n, n')|^2$: Quadrate der nichtdiagonalen Matrixelemente des magnetischen Bahnmomentes

Der Beitrag des van Vleckschen Paramagnetismus wird um so größer, je kleiner die Energiedifferenz benachbarter Elektronenzustände ist. Da bei den schwereren Elementen diese Differenz klein ist, sind vor allem hier merkliche Anteile des temperaturunabhängigen Paramagnetismus zu erwarten.

Nichtdiagonale Matrixelemente des magnetischen Bahnmomentes liegen dann vor, wenn die Elektronenverteilung um den Kern nicht kugelsymmetrisch ist.

Das heißt, bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung ist kein Beitrag des van Vleckschen Paramagnetismus zur Gesamtsuszeptibilität zu erwarten.

Nun liegt in Li_5ReN_4 ein Re^{+7} -Ion vor. Die Elektronenkonfiguration von Rhenium ist also die von Xenon, was einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung entspricht. Das heißt, die außerdiagonalen Matrixelemente des magnetischen Bahnmoments sind Null und somit ist kein Beitrag des van Vleckschen Paramagnetismus zur Gesamtsuszeptibilität zu erwarten. Da kein permanentes Moment da ist, erwartet man diamagnetisches Verhalten.

Aber es liegt kein isoliertes Re^{+7} -Ion vor, sondern ein ReN_4^{5-} -Molekülion. Man hat keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, und somit wird der dritte Summand in Gleichung 1 nicht Null. Da bei den Elementen der 5d-Reihe die elektronischen Zustände sehr nahe beieinander liegen, ist für Li_5ReN_4 folglich ein beträchtlicher Anteil des van Vleckschen Paramagnetismus zur Molsuszeptibilität zu erwarten.

3.1.3.2 DTA und temperaturlaufgelöste Pulverdiffraktometrie

Wie in Kapitel 3.1.1 kurz erwähnt, erhält man die Verbindung Li_5ReN_4 , je nach Präparationstemperatur entweder als gelbes oder als hellbeiges Pulver. In Abbildung 2 sind die Diffraktogramme des gelben Produktes (Nr. 3/Präparationstemperatur 625 °C) und des beigen Produktes (Nr. 4/Präparationstemperatur 650 °C) gezeigt. Die beiden Diffraktogramme sind fast identisch. Das gelbe Produkt zeigt einen zusätzlichen Reflex bei 32 °, der auch unter Vervielfachung der Zellparameter nicht mit indiziert werden kann. Alle bisher beschriebenen Analysen an Li_5ReN_4 wurden an der beigen Substanz vorgenommen.

Um einen Hinweis zu bekommen, wodurch sich die gelbe Phase von der beigen unterscheidet, wurde mit der gelben Phase eine thermische Analyse in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Kurve mit den Dreiecken ist die erste Heizphase. Die folgende Abkühlphase ist die gestrichelte Linie. Die zweite Heizphase ist durch Sterne gekennzeichnet und die letzte Abkühlphase ist die durchgezogene Linie. Während der ersten Abkühlphase erscheint bei ca. 700 °C ein scharfes exothermes Signal. Bei der zweiten Heizphase ist bei ca. 720 °C ein endothermes Signal zu sehen. Beim Abkühlen erscheint wiederum bei ca. 700 °C ein exothermes Signal.

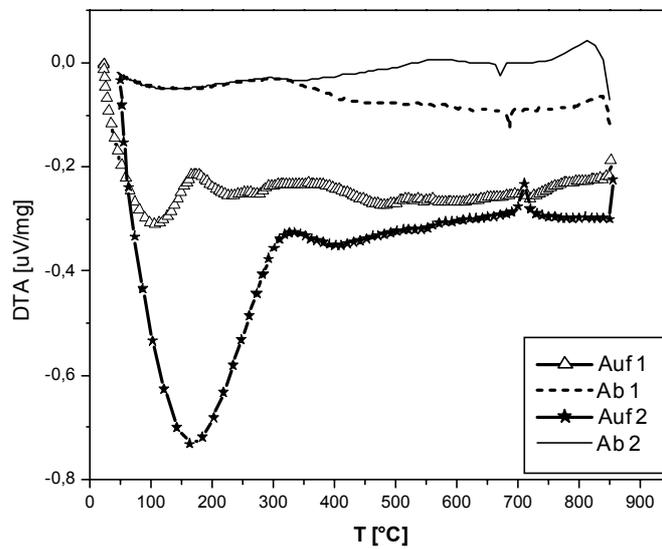


Abbildung 9: Thermische Analyse von Li_5ReN_4 (gelb); zweimaliges Heizen auf 850 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur

Um diesen reversibel ablaufenden Prozeß näher zu untersuchen, wurde das Heizen der Probe auf 1050 °C in einer Reaktionskammer temperaturabhängig röntgenographisch verfolgt. Abbildung 10 zeigt die Diffraktogramme, die unter Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten sind.

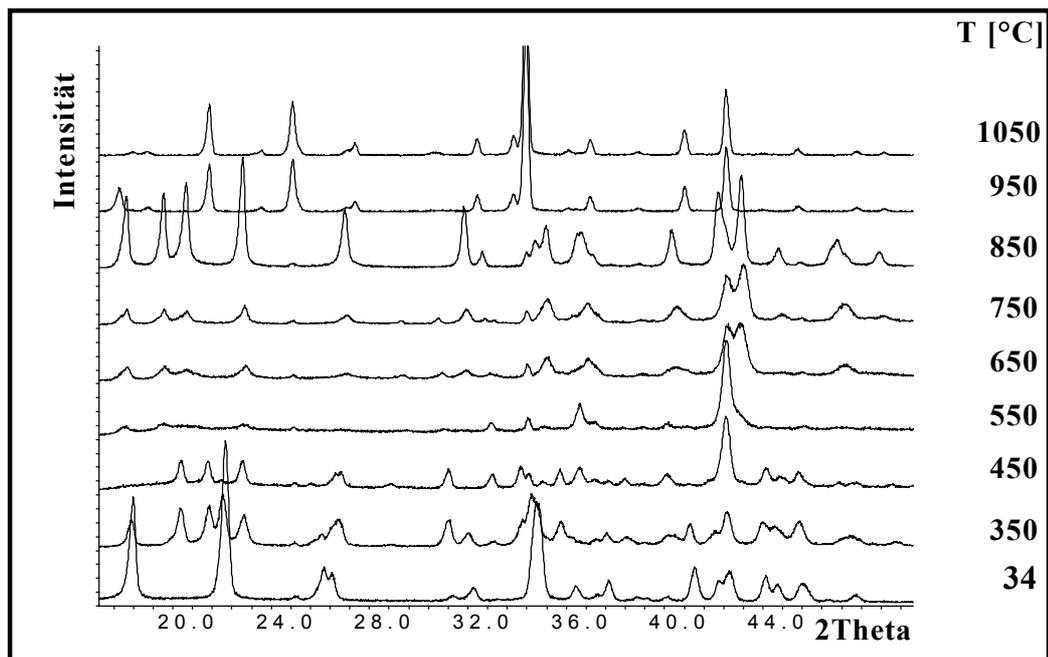


Abbildung 10: In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramm der Zersetzung von Li_5ReN_4 in Stickstoffatmosphäre

Bei 34 °C liegt die Ausgangsverbindung Li_5ReN_4 vor. Bei 350 °C ist eine zweite Phase zu beobachten, die bis 450 °C stabil ist. Dann beginnt die Umwandlung zu einer dritten Phase, die bei 850 °C abgeschlossen ist. Diese Phase konnte als Li_5ReO_6 identifiziert werden. Bei 950 °C und 1050 °C liegt eine weitere Phase vor. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um ein Lithium-Rhenium-Oxid mit geringerem Lithiumgehalt handelt. Da es offenbar nicht möglich war, die Substanz unter völligem Luftausschluß auf die Reaktionskammer aufzubringen, konnte der bei der DTA auftretende Effekt nicht beobachtet werden.

3.1.4 Zusammenfassung

Wie für Nitridometallate der siebten Nebengruppe mit einem Metall zu Stickstoff-Verhältnis von 1:4 zu erwarten ist, hat die Rheniumverbindung die Zusammensetzung Li_5ReN_4 . Dies konnte durch Bestimmung des Lithiumgehaltes mittels Ionenaustauschchromatographie, durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes über Elementaranalyse, durch eine magnetische Messung und nicht zuletzt durch die Rietveldverfeinerung gezeigt werden. Unklar ist das reversible, scharfe Signal bei ca. 700 °C in der DTA. Da Li_5ReN_4 isotyp zu $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ ist, und dieses bei ca. 740 °C aus $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ entsteht [25], könnte es sich hierbei um einen Phasenübergang handeln. Versuche, dieses auf der Reaktionskammer in-situ zu verfolgen, scheiterten, weil es nicht gelang, die Probe sauerstofffrei aufzubringen. Im Rahmen dieser Untersuchungen sind jedoch zwei noch nicht identifizierte Phasen aufgetreten, die es noch weiter zu untersuchen gilt.

3.2 Li_7MnN_4

3.2.1 Synthese

Li_7MnN_4 [19] wurde aus Lithiumnitrid und Manganpulver im Stickstoffstrom hergestellt. Es wurden 2,5 mol Li_3N und 1 mol Mn eingesetzt. Als Tiegelmaterial wurde Graphit verwendet. Präparationstemperatur war 750 °C, die Reaktionsdauer betrug zwölf Stunden. Man erhält Li_7MnN_4 als dunkelgraues, kristallines Pulver.

Aber auch wenn man Lithium und Mangan im Verhältnis 5:1 einsetzt und bei 550 °C im Stickstoffstrom präpariert, erhält man ein röntgenographisch fast einphasiges Produkt. Abbildung 11 zeigt die Diffraktogramme der beiden unterschiedlich hergestellten Präparate. Das untere Diffraktogramm zeigt das Präparat, das mit Lithiumüberschuß bei 750 °C hergestellt wurde, oben, das bei 550 °C hergestellte. Im oberen Diffraktogramm sind bei $2\theta \approx 41^\circ$ und 47° zwei zusätzliche Reflexe zu erkennen.

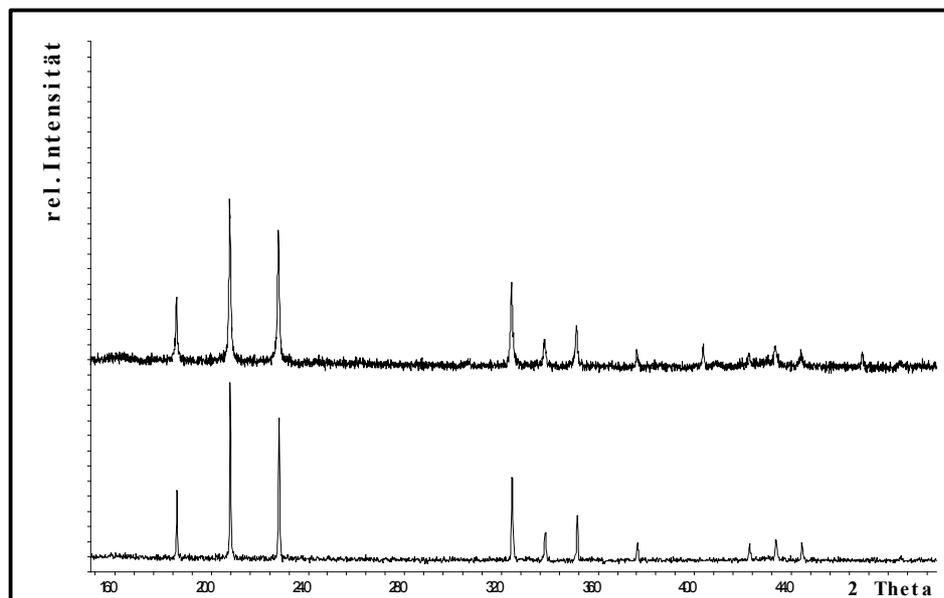


Abbildung 11: unten $\text{Li}_7\text{MnN}_4/750^\circ\text{C}$; oben „ Li_5MnN_4 “/550 °C

3.2.2 Charakterisierung

Mit dem bei 750 °C hergestellten Präparat wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Dabei wurden die Lageparameter eingesetzt, die nach der Strukturverfeinerung an einem Einkristall von Niewa et al. [31] erhalten wurden. Abbildung 12 zeigt, daß nahezu keine Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm zu sehen ist. Die Daten zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 9 und die Lageparameter in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 11 zeigt einige ausgewählte Abstände und Tabelle 12 ausgewählte Winkel in Li_7MnN_4 .

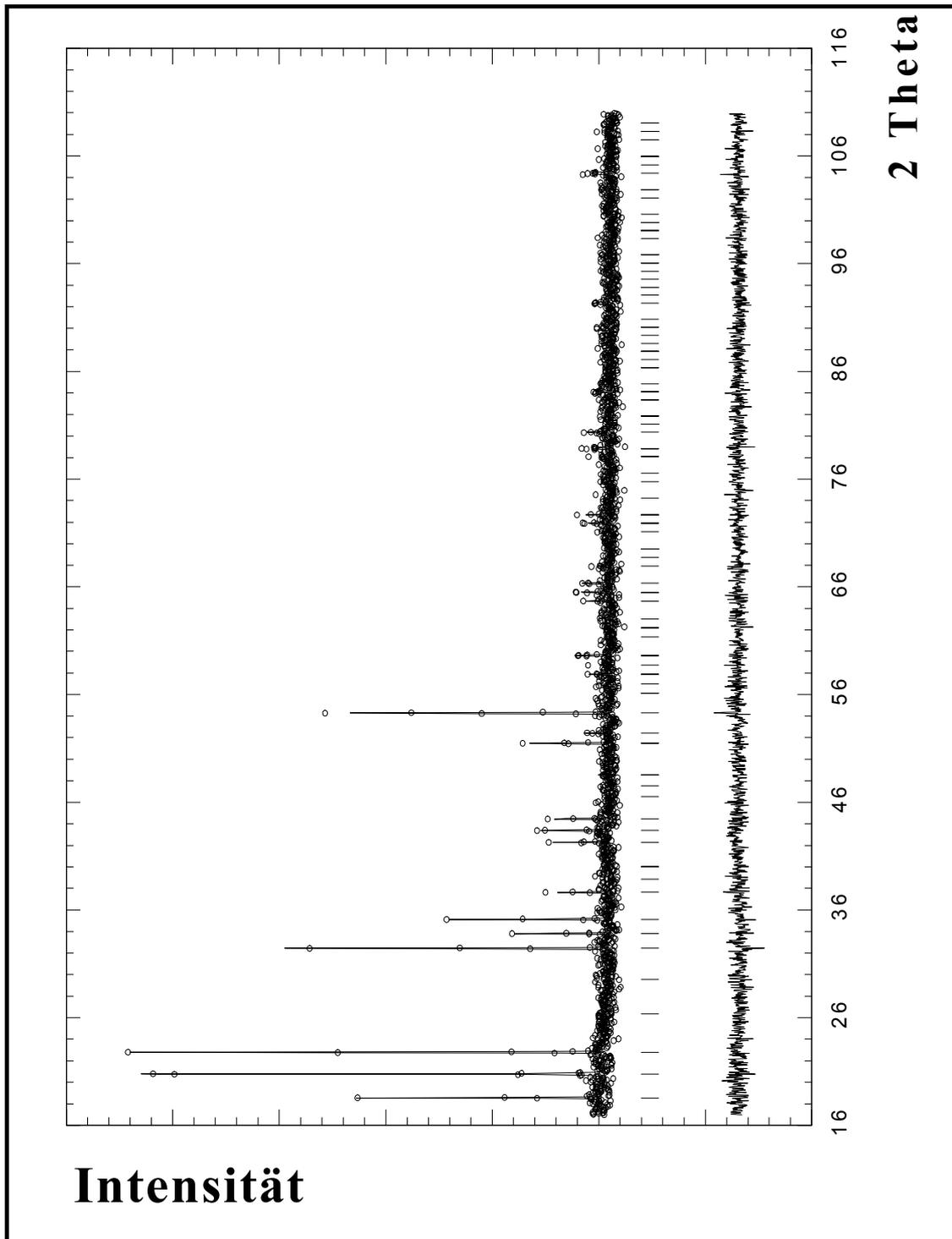


Abbildung 12: Gemessene Intensität (Kreise) und berechnete Intensität (durchgezogene Linie) von Li_7MnN_4 mit Reflexlagen und Differenzkurve.

Tabelle 9: Daten zur Strukturverfeinerung von Li_7MnN_4

Summenformel	Li_7MnN_4
Molmasse	159,55 g/mol
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\bar{P}4_3n$ Nr. 218
Gitterparameter	$a = 9,551(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$871,4(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	8
Diffraktometer	Siemens D 5000, Transmission
Strahlung	Cu $K\alpha_1$
Meßbereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Verfeinerter Bereich	$16,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Meßtemperatur	RT
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	5251
Anzahl der unabhängigen Reflexe	115
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
davon Profilparameter	7
davon Intensitätsbestimmende	15
R_p	8,49 %
R_{wp}	10,9 %
R_{Bragg}	9,28 %
χ^2	1,05

Tabelle 10: Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter in Li₇MnN₄

Atom	Wyckoffpos.	x	y	z	B _{iso} [Å ²]
Mn1	6c	1/4	1/2	0	0,4(2)
Mn2	2a	0	0	0	0,5(4)
Li1	6d	1/4	0	1/2	0,2(4)
Li2	6b	0	0	1/2	0,2(4)
Li3	8e	0,270(7)	0,270(7)	0,270(7)	0,2(4)
Li4	24i	0,01(1)	0,245(9)	0,239(9)	0,2(4)
Li5	12f	0,24(2)	1/2	1/2	0,2(4)
N1	24i	0,123(2)	0,145(2)	0,384(5)	3,7(5)
N2	8e	0,393(4)	0,393(4)	0,393(4)	3,7(5)

Tabelle 11: Ausgewählte Abstände in Li₇MnN₄

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Mn1-N1	1,90(3)	Li1-N1	2,15(3)
Mn2-N2	1,78(4)	Li2-N1	2,13(3)
Li1-Mn1	3,3770(1)	Li3-N1	2,14(8)
Li2-Mn1	2,3879(1)	Li4-N1	2,0(1)
Li3-Mn1	3,39(7)	Li4-N1	2,2(1)
Li4-Mn1	2,49(9)	Li4-N1	2,1(1)
Li5-Mn1	3,3(1)	Li5-N1	2,2(1)
Li4-Mn2	3,27(9)	Li3-N2	2,03(8)
Li5-Mn2	2,5(2)	Li4-N2	2,1(1)
		Li5-N2	2,1(1)

Tabelle 12: Ausgewählte Winkel in Li₇MnN₄

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1-Mn1-N1	116(3)	N1-Li3-N2	114(4)
N1-Mn1-N1	106(2)	N1-Li4-N1	108(5)
N2-Mn2-N2	109(3)	N1-Li4-N1	98(4)
N1-Li1-N1	111(2)	N1-Li4-N2	113(5)
N1-Li1-N1	108(2)	N1-Li4-N1	111(4)
N1-Li1-N1	111(3)	N1-Li4-N2	113(4)
N1-Li2-N1	113(2)	N1-Li4-N2	114(5)
N1-Li2-N1	99(2)	N1-Li5-N1	114(4)
N1-Li2-N1	117(2)	N1-Li5-N2	116(5)
N1-Li2-N1	113(2)	N1-Li5-N2	110(5)
N1-Li3-N1	105(3)	N1-Li5-N2	116(5)
		N2-Li5-N2	89(5)

3.2.2.1 Magnetisches Verhalten

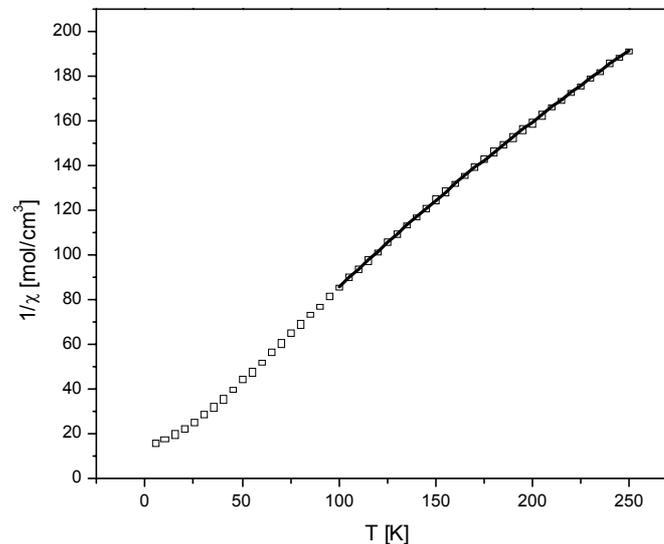


Abbildung 13: Reziproke Molsuszeptibilität von Li_7MnN_4 aufgetragen gegen die Temperatur

Abbildung 13 zeigt die reziproke Molsuszeptibilität von Li_7MnN_4 aufgetragen gegen die Temperatur. Die Messung wurde bei 50000 Oe durchgeführt. Die durchgezogene Linie von 80 K bis 250 K zeigt die Anpassung einer theoretischen Kurve auf der Grundlage des Curie-Weiss Gesetzes (Gleichung 2) an die Meßwerte.

$$\chi_{\text{mol}} - \chi_0 = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Gleichung 2}$$

- mit
- χ_{mol} : paramagnetischer Anteil der Molsuszeptibilität
 - χ_0 : temperaturunabhängige Anteile der Molsuszeptibilität
 - C : Curiekonstante
 - T : Temperatur
 - Θ : Weiss Temperatur

Es wurden folgende Werte erhalten:

$$\chi_0 : 0,00117 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$C : 0,989$$

$$\Theta : 6,1 \text{ K}$$

Aus der Curiekonstanten C errechnet sich ein experimentelles magnetisches Moment von $2,81 \mu_B$. Für Mn^{5+} mit $s = 1$ sind nach der Spin Only-Formel $2,83 \mu_B$ zu erwarten.

Unterhalb von 80 K kann man eine kleine Abweichung der Meßkurve vom Curie-Weiss Verhalten erkennen. Das mag auf einen geringen Anteil einer ferromagnetischen Verunreinigung zurückzuführen sein.

3.2.3 Zusammenfassung

Das bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aus Manganpulver und Lithiumnitrid hergestellte Li_7MnN_4 liegt röntgenographisch einphasig vor. Die Struktur stimmt gut mit Literaturdaten überein, was die Rietveldverfeinerung zeigt. Die Verbindung zeigt, wie für Mn^{5+} in tetraedrischer Umgebung zu erwarten, paramagnetisches Verhalten. Es wurde ein magnetisches Moment von $2,81 \mu_B$ gefunden. Für Mn^{5+} mit $s = 1$ ergibt sich nach der Spin Only-Formel ein magnetisches Moment von $2,83 \mu_B$. Diese Substanz wurde für die im Folgenden beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen eingesetzt.

3.3 Elektrochemische Ein- und Auslagerung von Lithium an Li_5ReN_4 und Li_7MnN_4

Gibt es Li_7ReN_4 ? Gelingt es, Li_5MnN_4 darzustellen? Um eine Antwort auf diese Fragen zu bekommen, bietet es sich an, elektrochemisch Lithium in Li_5ReN_4 einzulagern und aus Li_7MnN_4 auszulagern.

Die direkte Ein- und Auslagerung eines Ions wird unter chemischen Gesichtspunkten als reversible topotaktische Redoxreaktion durch Elektronen- und Ionentransfer aufgefaßt. Sie ermöglicht, über Festkörperreaktionen bei Raumtemperatur, die gezielte Synthese von elektronen- und ionenleitenden Verbindungen, die häufig metastabil sind und auf andere Weise nicht erhalten werden können.

Als Wirtsstrukturen sind eindimensionale Systeme, Schichtstrukturen und Strukturen mit Raumnetzgittern geeignet, sofern sie folgende Voraussetzungen erfüllen [32]:

1. Die Stabilität der Wirtsmatrix muß durch kovalente (räumlich gerichtete) Bindungsanteile der Atome, aus denen sie aufgebaut ist, gewährleistet sein.
2. Für die Aufnahme und den Transport der Gastionen muß ein Verbundsystem von unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung stehen, die über Polyederflächen verknüpft sind.
3. Für die reversible Aufnahme von Elektronen muß der Festkörper ein energetisch geeignetes Leitungsband besitzen.
4. Innerhalb des Wirtsgitters muß die Beweglichkeit der Gastionen hoch sein, dies bedingt energetisch annähernd gleichwertige Gitterplätze und geringe Potentialänderungen entlang des Diffusionsweges.

Die ein- bzw. ausgelagerte Stoffmenge an Lithium berechnet sich wie folgt:

Es gilt:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Legt man an eine elektrochemische Zelle für eine bestimmte Zeit t eine bekannte Stromstärke I an, kann man die Ladung Q , die während dieser Zeit abgeschieden wird, berechnen. Um ein Mol eines einwertigen Stoffes abzuscheiden ist die Ladung 96486 C nötig. Die Faradaykonstante $F = 96486 \text{ C/mol}$ ist die Elementarladung multipliziert mit der Avogadrokonstanten. (2. Faradaysches Gesetz).

$$\Rightarrow I = \frac{96484 \text{ C/mol} \cdot y \cdot z}{\Delta t}$$

y : eingesetzte Stoffmenge [mol]

z : Zahl der Lithiumatome pro Formeleinheit Ausgangsverbindung + x

Δt : Zeit [s]

Wird im Folgenden noch verwendet:

x : Zahl der übertragenen Mole Lithium

Abbildung 14 zeigt den Versuch der elektrochemischen Lithiumeinlagerung in Li_5ReN_4 . Die gemessene Spannung ist gegen die Stoffmenge Lithium pro Formeleinheit aufgetragen. Die Ausgangsspannung beträgt $2,5 \text{ V}$, der Wert für z ist 5 . Man legt eine Stromstärke von $+0,025 \text{ mA}$ an, und zwar so lange bis die Spannung 1 V erreicht. Dann kehrt man die Stromrichtung um, lagert also Lithium aus bis zum Erreichen der Ausgangsspannung. Das wurde bei dieser Messung vier Mal wiederholt.

Beim ersten Einlagern von Lithium wird die Spannung 1 V bei $z = 5,15$ erreicht, die Kurve ist relativ steil. Das bedeutet, daß sich über einen großen Spannungsbereich nur sehr wenig Lithium einlagern läßt. Schaut man sich die weiteren Zyklen an, so erkennt man, daß die Menge an reversibel ein- und ausgelagertem Lithium nur $0,05 \text{ mol}$ beträgt. Darum kann man davon ausgehen, daß es sich hierbei nicht um Lithium Ein- und Auslagerungen handelt, sondern wahrscheinlich nur um Oberflächeneffekte.

Es ist also bei Raumtemperatur nicht möglich, elektrochemisch Lithium in Li_5ReN_4 einzulagern.

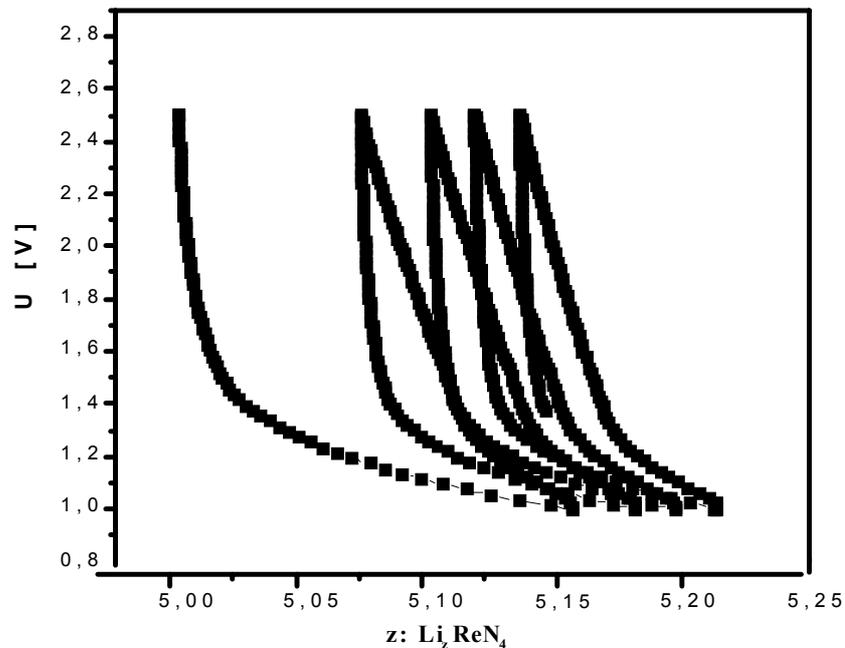


Abbildung 14: Galvanostatik, Reduktion, $I = 0,025\text{mA}$, $U = 2,5 - 1,0\text{ V}$

Daß es möglich ist, aus Li_7MnN_4 Lithium auszulagern, ist bekannt [33], [34].

Nishijima et al. haben bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{5,75}\text{MnN}_4$ Lithium ausgelagert. Sie haben die Auslagerung in Schritten von $z = 0,125$ unterbrochen und die erhaltenen Verbindungen röntgenographisch untersucht. Sie schreiben, daß die Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4 über ein Zweiphasengebiet abläuft. Schon bei $x = 0,125$ konnten sie zwei Phasen feststellen, bei $x = 0,75$ war wieder nur noch eine Phase vorhanden.

Suzuki und Shodai konnten bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{5,45}\text{MnN}_4$ Lithium auslagern. Dieser Wert wurde in dieser Arbeit auch erhalten (Abbildung 15).

Die Auslagerung von 1,6 mol Lithium pro Formeleinheit ist reversibel. Abbildung 16 zeigt fünf Zyklen der Lithium Aus- und Einlagerung.

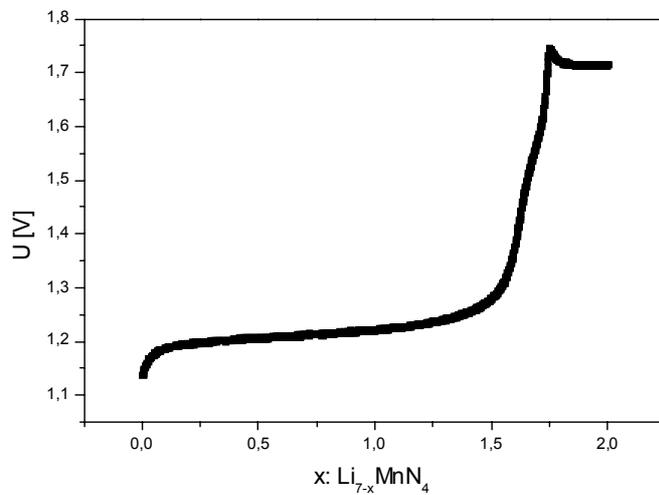


Abbildung 15: Galvanostatische Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4

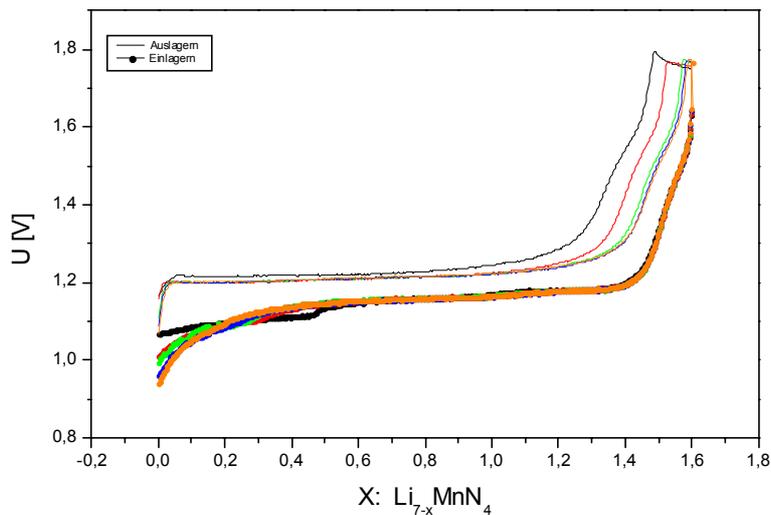


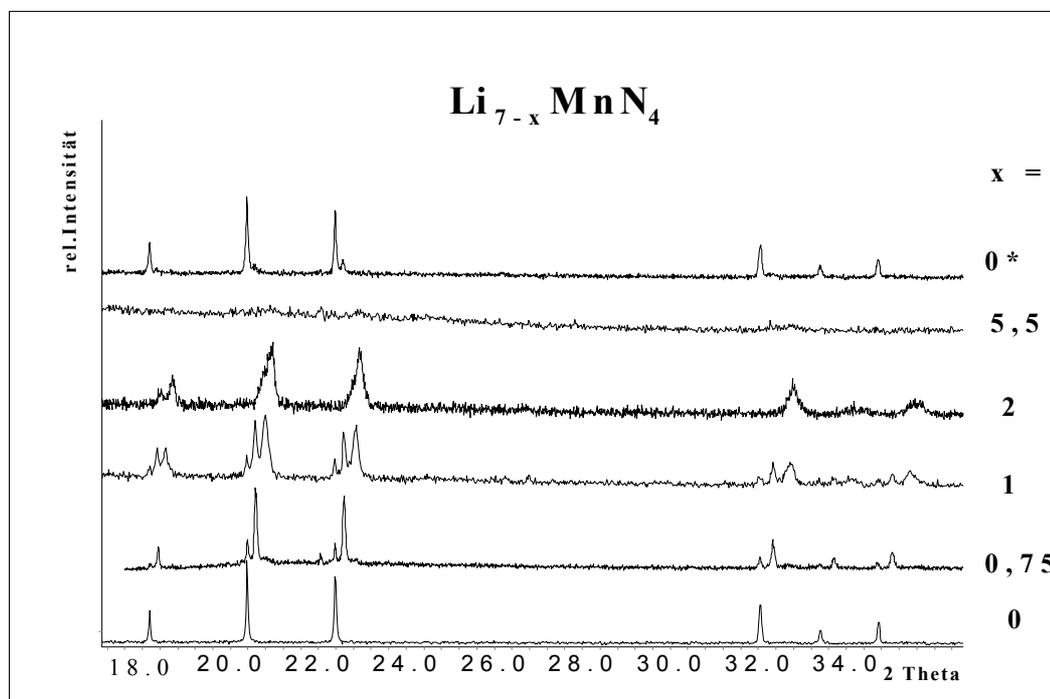
Abbildung 16: Fünf Zyklen der Lithium Aus- und Einlagerung an Li_7MnN_4

Um Informationen darüber zu erhalten, wie sich bei der Auslagerung von Lithium die Struktur ändert, wurden die elektrochemischen Experimente bei mehreren Werten x abgebrochen und die Substanzen röntgenographisch untersucht. Abbildung 17 zeigt die dazugehörigen Diffraktogramme. Die Auslagerung verläuft über drei Phasen. Die Ausgangsverbindung hat die Gitterkonstante $a = 9,5515 \text{ \AA}$ (Phase 1). Bei $x = 0,75$ ist noch etwas Ausgangsverbindung vorhanden, die Reflexe der Hauptphase sind vom

Reflexmuster identisch mit denen der Ausgangssubstanz, aber zu größeren Winkeln verschoben. Diese Phase läßt sich kubisch indizieren mit der Gitterkonstanten $a = 9,4657 \text{ \AA}$ (Phase 2). Bei $x = 1$ kommt eine dritte Phase hinzu, die vom Reflexmuster identisch zu den anderen beiden ist. Die Gitterkonstante der dritten Phase ist $9,37 \text{ \AA}$ (Phase 3).

Bei $x = 2$ werden die Reflexe deutlich breiter. Die Hauptphase ist identisch mit Phase 3. Aus der langsam ansteigenden linken Flanke der Reflexe kann geschlossen werden, daß noch ein geringer Teil der Phase 2 vorhanden ist. Die Ausgangsphase ist verschwunden.

Die Breite der Reflexe deutet darauf hin, daß bei der Auslagerung von zwei mol Lithium pro Formeleinheit die Struktur langsam zerstört wird. Das steht in Übereinstimmung mit Abbildung 15. Der dort gezeigte Prozeß der Lithiumauslagerung verläuft in einem Plateau, dann folgt ein steiler Anstieg der Kurve und wieder eine Abflachung. Der erste Prozeß ist mit dem Wendepunkt dieser Kurve beendet und das entspricht $x = 1,66$.



*: nach fünf Zyklen der Aus- und Einlagerung bis $x = 1,6$

Abbildung 17: Diffraktogramme nach schrittweiser Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4

Die Existenz des Dreiphasengebietes legt den Schluß nahe, daß die Lithiumauslagerung nicht statistisch erfolgt, sondern daß die Lithiumatome bestimmter Wyckoff Positionen bevorzugt ausgelagert werden.

Der Unterschied in den Volumina der Phase 1 und 2 beträgt 23 \AA^3 . Der zwischen Phase 2 und 3 26 \AA^3 .

Betrachtet man die Lithium–Mangan-Abstände genauer, so stellt man fest, daß Li2, Li4 und Li5 die kürzesten Abstände haben.

Abbildung 18 zeigt die Koordinationspolyeder der Manganatome.

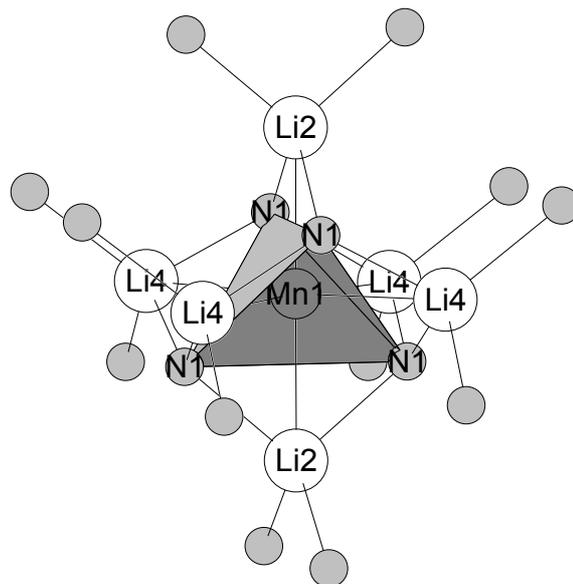


Abbildung 18: Erste und zweite Koordinationskugel um Mn1; die Lithiumatome sind mit vollständiger erster Koordinationskugel gezeichnet.

Mn1 ist verzerrt oktaedrisch von Lithium umgeben. Innerhalb von 2σ sind die Mangan–Lithium-Abstände gleich. Vergleicht man die Koordination von Lithium um Mangan mit der oben beschriebenen Koordination von Lithium um Rhenium in Li_5ReN_4 (Abbildung 5), so erkennt man, daß durch Auslagerung der Li2-Atome

dieselbe Koordination erreicht wird. Das sind pro Formeleinheit 0,75 Lithiumatome. In Abbildung 17 zeigt das Diffraktogramm von $x = 0,75$ zwei Phasen. Es ist noch ein kleiner Teil Ausgangsverbindung zu erkennen. Die zweite Phase hat gegenüber der Ausgangsphase ein um 23 \AA^3 geringeres Volumen. Lagert man mehr als 0,75 Lithiumatome pro Formeleinheit aus, so kommt die dritte Phase hinzu. In einem zweiten Schritt wird möglicherweise ein Teil der Li5 Atome ausgelagert, so daß man in zweiter Koordinationssphäre um Mn2 rechteckige Umgebung durch Lithium erhält.

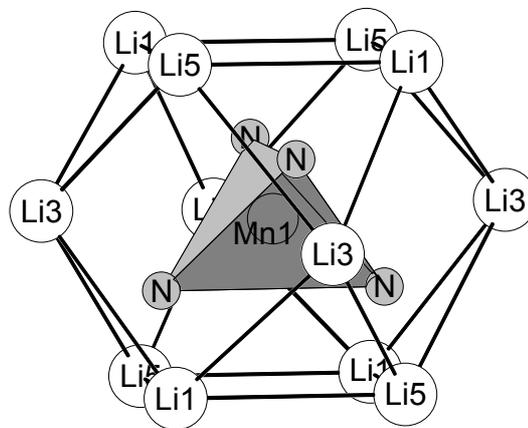


Abbildung 19: Erste und dritte Koordinationssphäre um Mn1

Auch die dritte Koordinationssphäre von Lithium um Mangan 1 weist Ähnlichkeiten zu der von Li_5ReN_4 (Abbildung 6) auf. In Abbildung 19 ist die dritte Koordinationssphäre von Lithium um Mangan 1 zu sehen. Das Koordinationspolyeder ist ein verzerrtes Kuboktaeder. Die Mangan–Lithium-Abstände liegen bei $3,4 \text{ \AA}$. Bei Li_5ReN_4 fehlen zwei Lithiumatome um diese Koordination zu erreichen.

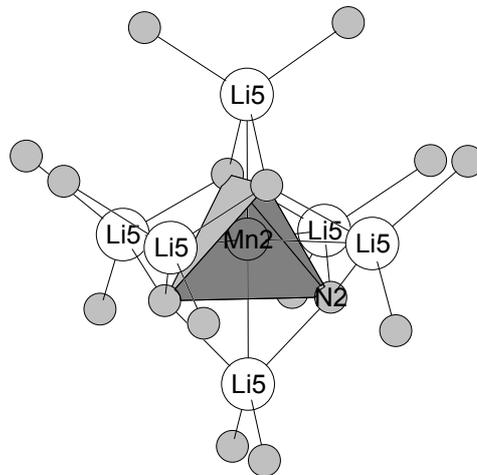


Abbildung 20: Erste und zweite Koordinationssphäre um Mn2

Mangan 2 ist oktaedrisch von Li5 umgeben. Die dritte Koordinationssphäre wird auch hier von Lithium (nur Li4) gebildet und ist wie bei Mn1 verzerrt kubooktaedrisch.

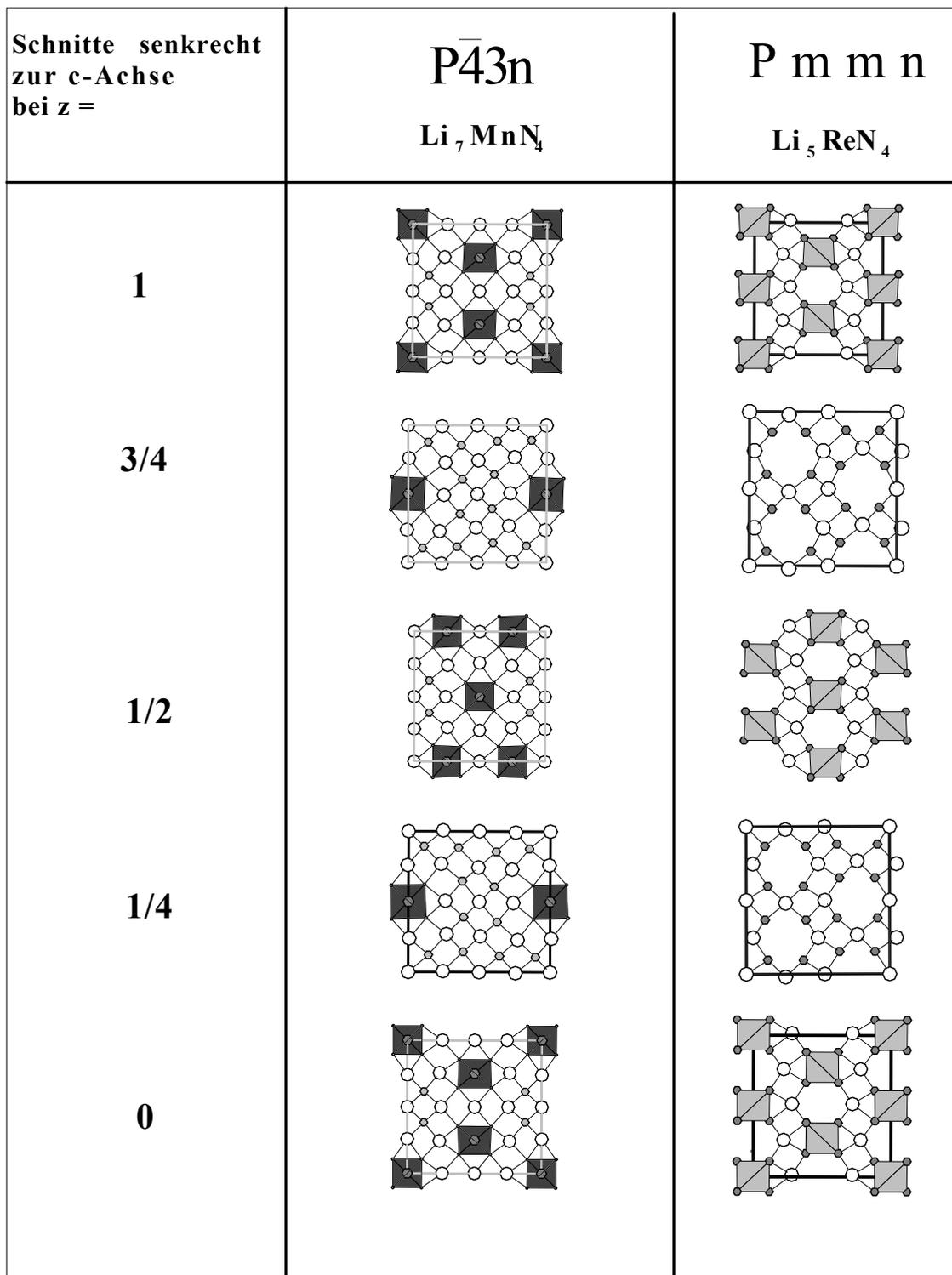


Abbildung 21: Unterschiedliche Kationenordnung von Li_7MnN_4 und Li_5ReN_4 . Weiße Kreise: Lithium, hellgrau: Stickstoff. Die Übergangsmetallatome sind in den sie umgebenden Tetraedern aus Stickstoff eingezeichnet.

Abbildung 21 zeigt die unterschiedliche Kationenanordnung in Li_7MnN_4 und Li_5ReN_4 . Es sind Schnitte in der a-b-Ebene bei $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ und 1 gezeigt. Um von der Zusammensetzung Li_5MN_4 nach Li_7MN_4 zu gelangen, und umgekehrt, ist nicht nur das Entfernen bzw. das Hinzufügen von Lithiumatomen notwendig, sondern auch eine Umordnung der Übergangsmetallionen, was unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht geschieht.

Weitere elektrochemische Oxidation von Li_7MnN_4

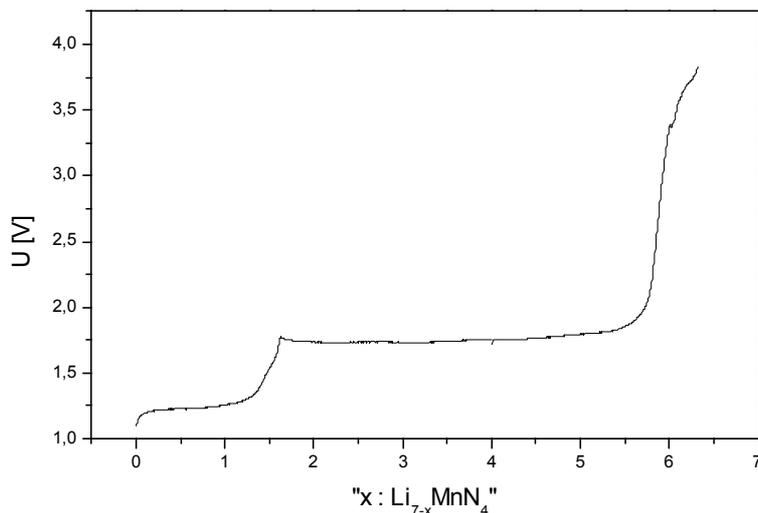


Abbildung 22: Galvanostatische Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4

Abbildung 22 zeigt die weitere elektrochemische Oxidation von Li_7MnN_4 . Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, ist formal die Auslagerung von zwei mol Lithium pro Formeleinheit möglich. Dabei müßte sich die Oxidationsstufe des Mangans von 5+ auf 7+ erhöhen. Eine weitere Erhöhung der Oxidationsstufe ist nicht möglich. Abbildung 22 zeigt von $x = 1,6$ bis $x = 6,2$ ein weiteres Plateau. In diesem Gebiet muß eine wohl definierte Oxidation der Verbindung $\text{Li}_{5,44}\text{MnN}_4$ erfolgen. Dieser Prozeß ist

nicht reversibel. Li^+ und Mn^{7+} können nicht weiter oxidiert werden. Es bleibt also nur die Oxidation von N^{3-} . Die Verbindung ist in diesem Stadium röntgenamorph (Abbildung 17). IR-schwingungsspektroskopische Untersuchungen scheiden aufgrund des zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zugesetzten Kohlenstoffs aus.

3.3.1 Zusammenfassung

Die Einlagerung von Lithium in Li_5ReN_4 ist elektrochemisch bei Raumtemperatur nicht möglich. Um zu einer Verbindung der Zusammensetzung Li_7ReN_4 mit der Raumgruppe $\bar{\text{P}}43\text{n}$ zu gelangen, wäre, wie Abbildung 21 zeigt, eine Umordnung der Kationen nötig. Dies könnte möglicherweise durch elektrochemische Einlagerung bei höherer Temperatur erreicht werden. Es sollte möglich sein, Li_7ReN_4 zumindest als metastabile Verbindung herzustellen.

Die Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4 gelingt, wie in der Literatur beschrieben [34] bis zu der Zusammensetzung $\text{Li}_{5,44}\text{MnN}_4$. Die Auslagerung erfolgt in zwei Schritten, unter Erhalt der Ausgangsstruktur. Im ersten Schritt verringert sich das Volumen der Elementarzelle um 23 \AA^3 , im zweiten um 26 \AA^3 . Bei weiterer Oxidation kann nur Stickstoff oxidiert werden. Möglicherweise entstehen niedervalente Lithiumnitridomanganate wie z. B. $\text{Li}_2(\text{Li}_{0,27}\text{Mn}_{0,73})\text{N}$, $\text{Li}_{0,86}\text{Mn}_{1,14}\text{N}$, $\text{Li}_{0,66}\text{Mn}_{1,43}\text{N}$ oder gar Mangannitrid.

4 Das System Li - Bi - N

4.1 Verbindungen der Summenformel Li_3A mit $\text{A} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$

In der Reihe der Verbindungen Li_3N , Li_3P , Li_3As , Li_3Sb und Li_3Bi werden drei Strukturtypen verwirklicht: der Li_3N -Typ, der Li_3Bi -Typ und der Na_3As -Typ.

4.1.1 Li_3N -Typ

Im Jahre 1935 wurde von Zintl und Brauer [35] für die Kristallstruktur von Li_3N erstmals hexagonale Symmetrie vorgeschlagen und als mögliche Raumgruppe $\text{P6}/\text{mmm}$ angegeben. Die von Zintl und Brauer vorgeschlagene Struktur wurde 1976 von Rabenau und Schulz [36] bestätigt.

Die Struktur (Abbildung 23) kann als Schichtstruktur beschrieben werden. Die Schichten bestehen aus graphitähnlichen Lithium-Sechsecken, die von Stickstoff zentriert sind. Jedes Li_6N -Sechseck der $[\text{Li}_2\text{N}]$ -Schicht ist oberhalb und unterhalb der Ebene mit einem weiteren Lithiumatom überkappt, das die Schichten entlang der c -Achse verbindet. Jedes Stickstoffatom ist achtfach von Lithium in Form einer hexagonalen Bipyramide koordiniert. Die Lithiumatome innerhalb der $[\text{Li}_2\text{N}]$ -Ebenen sind trigonal planar von Stickstoff umgeben, die zwischen den Schichten linear.

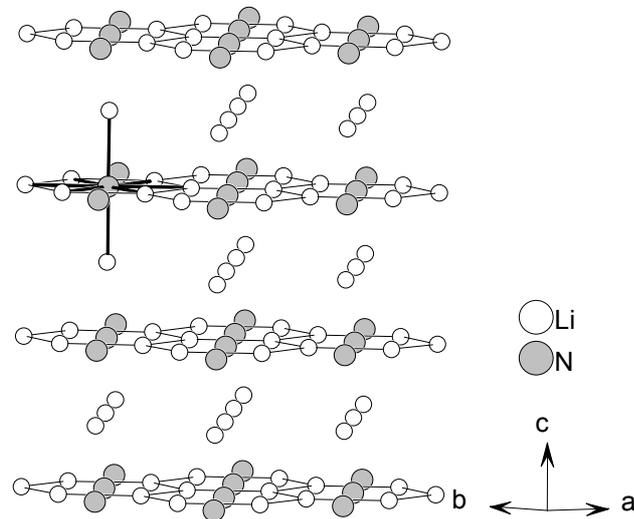


Abbildung 23: Kristallstruktur von Li_3N

4.1.2 Li_3Bi -Typ

Die Kristallstruktur von Li_3Bi wurde 1935 von Zintl und Brauer [37] bestimmt. Die Raumgruppe ist $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Die Bismutatome bilden eine kubisch dichteste Packung, die Lithiumatome besetzen alle Tetraeder- und Oktaederlücken.

4.1.3 Na_3As -Typ

Na_3As kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [38]. Es sind planare, hexagonale $\text{Na}_{3/3}\text{As}_{3/3}$ -Schichten senkrecht zur c-Achse vorhanden. In Abbildung 24 sind diese Ebenen im unteren Teil des Bildes durch schwarze Linien hervorgehoben. Diese Schichten werden separiert durch gewellte, sesselförmig angeordnete Natrium-Sechsringschichten. Die trigonal-planare Koordination des Arsenatoms wird durch

jeweils ein Natriumatom aus den sesselförmigen Schichten oberhalb und unterhalb der Arsenebene zu einer trigonalen Bipyramide ergänzt. Jedes Arsenatom ist in zweiter Sphäre trigonal prismatisch von sechs weiter entfernten Natriumatomen umgeben.

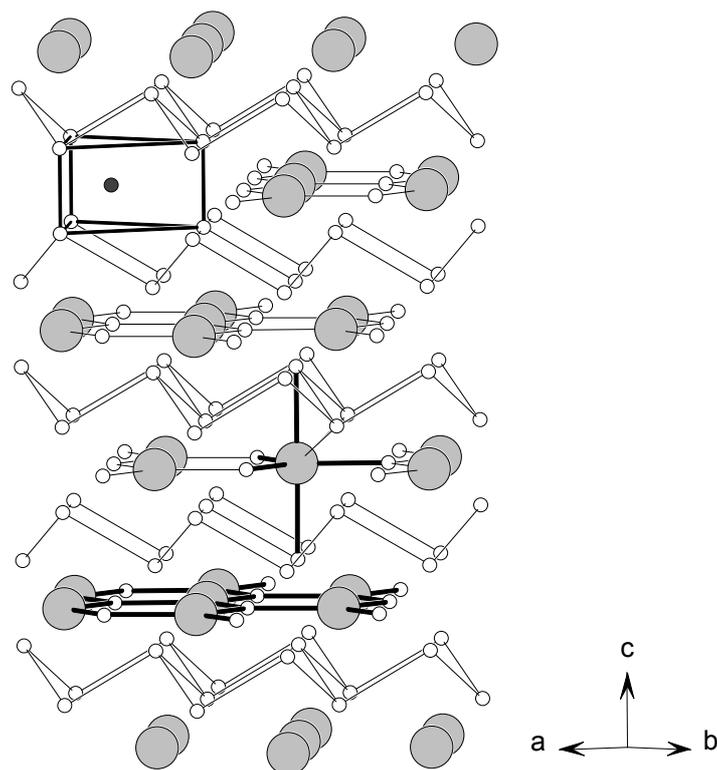


Abbildung 24: Na_3As -Typ; weiße Kreise: Natrium, graue Kreise: Arsen.

Neben $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ (Li_3N -Typ, Normaldruckmodifikation) sind noch zwei Hochdruckmodifikationen bekannt [39]. $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ ist im Druckbereich von 0,6 GPa bis 8 GPa stabil und kristallisiert im Na_3As -Typ. Diffraktogramme von Proben, die mehr als 10 GPa ausgesetzt wurden, lassen sich kubisch indizieren ($a = 4,273(2) \text{ \AA}$) mit Auslöschungsbedingungen eines F-zentrierten Gitters. Diese Modifikation entspricht vermutlich dem Li_3Bi -Typ.

Li_3P und Li_3As kristallisieren im Na_3As -Typ. Li_3Sb kommt in zwei Modifikationen vor. $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ bildet den hexagonalen Na_3As -Typ, $\beta\text{-Li}_3\text{Sb}$ hat Li_3Bi -Struktur.

Wenn nun ein Lithiumbismutidnitrid existieren würde, so könnte sich dessen Struktur, je nach Bismut- und Stickstoffanteil, von einem der drei oben beschriebenen Strukturtypen ableiten.

4.2 $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

4.2.1 Synthese

Li_3Bi und Li_3N wurden in unterschiedlichen Mengen fein verrieben und zu einer Tablette gepreßt. Die Tablette wurde in eine gereinigte Tantalampulle eingeschweißt und die Tantalampulle in Quarz eingeschmolzen. Die Produkte sind silbrig-metallisch glänzend. Die Form der eingesetzten Tablette bleibt erhalten, die Tablette ist porös. Die Produkte sind sehr luftempfindlich.

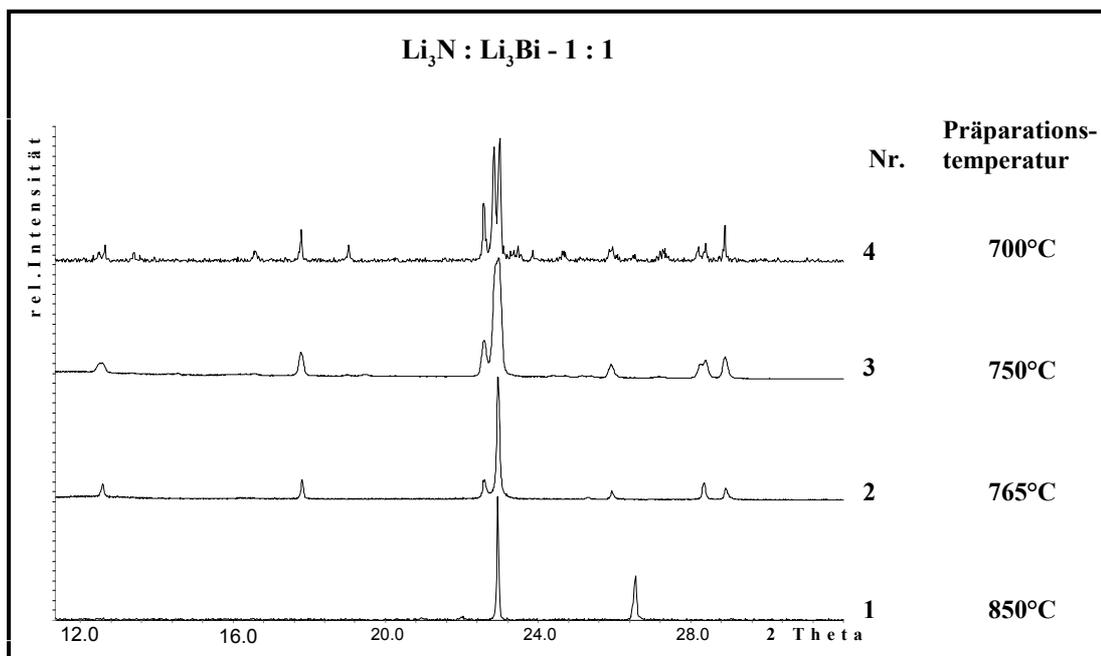


Abbildung 25: Diffraktogramme im System Li-Bi-N.

Abbildung 25 zeigt die Diffraktogramme im System Li-Bi-N, die bei einer Einwaage von einem mol Li_3Bi und einem mol Li_3N bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man ein Diffraktogramm (Nr.1), das nur die Reflexe von Li_3Bi zeigt. Beträgt die Präparationstemperatur $765\text{ }^\circ\text{C}$, so erhält man ein einphasiges Produkt. Diffraktogramm Nr. 2 kann man tetragonal indizieren mit den Gitterparametern $a = 9,937(8)\text{ \AA}$ und $c = 7,854(4)\text{ \AA}$. Aus den systematisch ausgelöschten Reflexen ergibt sich als Raumgruppe $I4/mcm$. Beträgt die Präparationstemperatur $750\text{ }^\circ\text{C}$, so erhält man ein fast einphasiges Produkt. Diffraktogramm Nr. 3 ist Diffraktogramm Nr. 2 sehr ähnlich. Es läßt sich aber nicht tetragonal indizieren, sondern entweder orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 14,121(8)\text{ \AA}$, $b = 14,008(8)\text{ \AA}$, $c = 7,8557(4)\text{ \AA}$ oder monoklin mit $a = 9,9474(7)\text{ \AA}$, $b = 7,8556(3)\text{ \AA}$, $c = 9,9429(7)\text{ \AA}$, $\beta = 90,462(2)\text{ }^\circ$.

Die a- und b-Gitterkonstanten der orthorhombischen Indizierung entsprechen $\sqrt{2} a_{\text{tetragonal}}$. Als mögliche Raumgruppe ergibt sich $Fmmm$. Für die monokline Indizierung ergibt sich als Raumgruppe $I2/m$. Abbildung 26 zeigt die tetragonale und die orthorhombische/monokline Modifikation. Die aufgespaltenen Reflexe sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die mit Sternen markierten Reflexe können nicht indiziert und nicht identifiziert werden. Bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht ein zweiphasiges Produkt, das aus der zuvor beschriebenen orthorhombischen Modifikation besteht und einer monoklinen, auf die in Kapitel 4.3 näher eingegangen wird (Diffraktogramm Nr. 4 in Abbildung 25).

Tabelle 13: Raumgruppe und Gitterparameter der Produkte, die bei einer Einwaage von einem mol Li_3Bi und einem mol Li_3N bei den angegebenen Temperaturen entstehen.

Präparationstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Raumgruppe Gitterparameter
740 bis 750	$I2/m$ oder $Fmmm$ $a = 9,9474(7) \text{ \AA}$ $a = 14,121(8) \text{ \AA}$ $b = 7,8556(3) \text{ \AA}$ $b = 14,008(8) \text{ \AA}$ $c = 9,9429(7) \text{ \AA}$ $c = 7,8557(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90,462(2) ^{\circ}$ $V = 1553,9(2) \text{ \AA}^3$ $V = 776,94(8) \text{ \AA}^3$ $z = 8$ $z = 4$
765	$I4/mcm$ $a = 9,937(8) \text{ \AA}$ $c = 7,854(14) \text{ \AA}$ $V = 775,7(5) \text{ \AA}^3$ $z = 4$

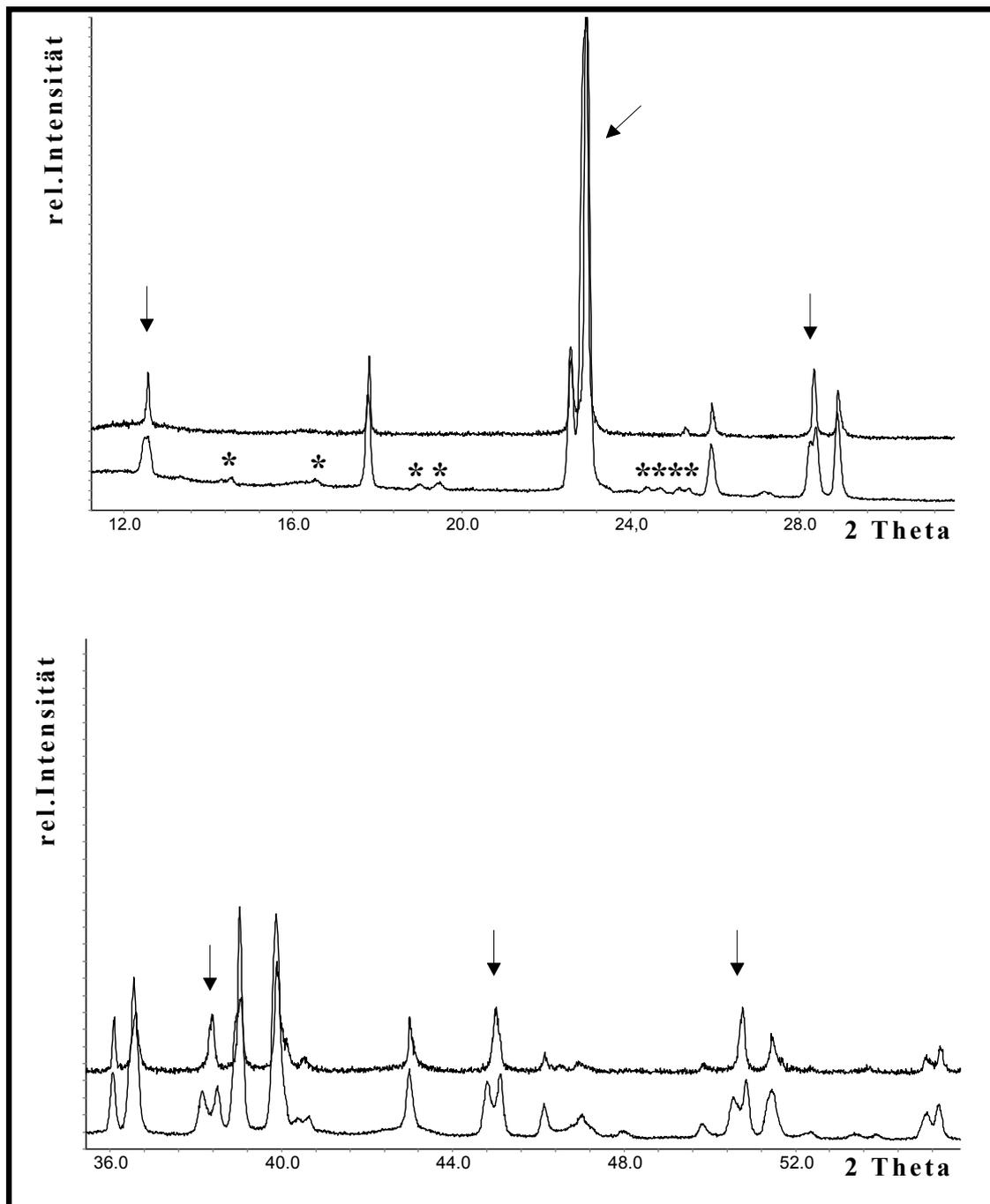


Abbildung 26: orthorhombische/monokline (unteres Diffraktogramm) und tetragonale Modifikation (oberes Diffraktogramm) im System Li-Bi-N

4.2.2 Tetragonale Modifikation

Diffraktogramm Nr. 2 aus Abbildung 25 läßt sich tetragonal indizieren mit den Gitterparametern:

$$a = 9,937(8) \text{ \AA}$$

$$c = 7,854(4) \text{ \AA}$$

Hier wurden in der Raumgruppe $I4/mcm$ mit Expo [23] die Bismut- und Stickstoffatome gefunden und anschließend mit Fullprof [24] eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Die Lithiumatome konnten nicht lokalisiert werden. In der Elektronendichtekarte die man nach der Differenzenfourieranalyse mit Gfourier [40] erhält, kann man Elektronendichte erkennen, die auf Lithiumpositionen hinweist. Jedoch ist es nicht möglich, die Lithiumatome auf diesen Lagen stabil zu verfeinern.

In Abbildung 27 ist das gemessene und das berechnete Diffraktogramm und die Differenz der beiden dargestellt. Die Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 14 aufgeführt, die Atomparameter in Tabelle 15.

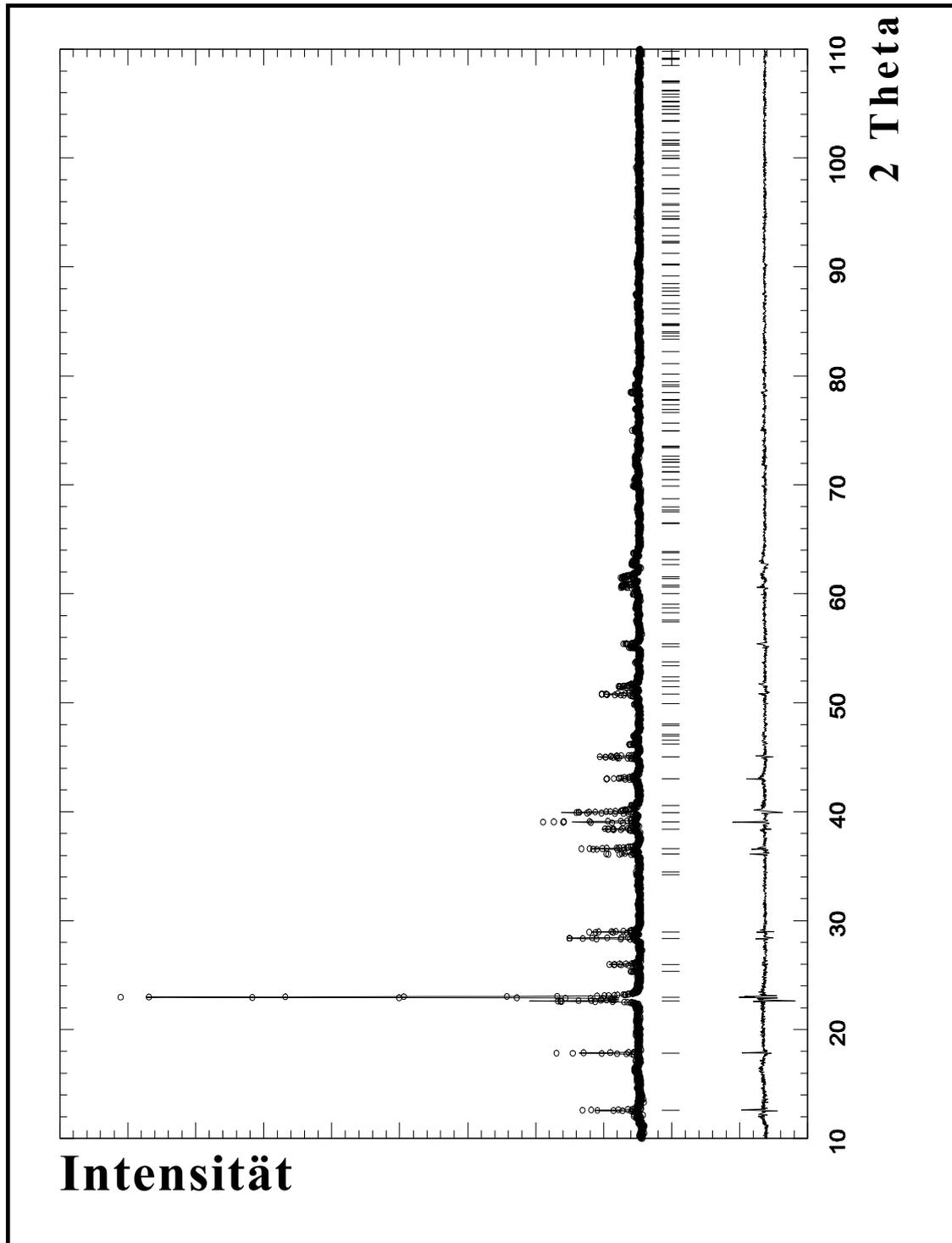


Abbildung 27: Gemessene Intensität (Kreise), berechnete Intensität (durchgezogene Linie) von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ mit Reflexlagen und Differenzkurve.

Tabelle 14: Kristalldaten von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

Summenformel	$\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mcm (Nr. 140)
Gitterparameter	$a = 9,937(8) \text{ \AA}$ $c = 7,854(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$775,7(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4
Diffraktometer	Siemens D 5000, Transmission
Strahlung	Cu $K\alpha_1$
Meßbereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Verfeinerter Bereich	$5,00^\circ \leq 2\theta \leq 110,00^\circ$
Meßtemperatur	RT
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof
Anzahl der Reflexe	152
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Anzahl der verfeinerten Parameter	18
Davon Profilparameter	9
Davon Intensitätsbestimmende	4
R_p	13,1%
R_{wp}	17,1%
R_{Bragg}	11,4%
χ^2	2,81

Tabelle 15: Atomlagen der Stickstoff- und Bismutatome in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Bi	8h	0,1612(2)	0,6612(2)	1/2	1,84(9)
N	4a	0	0	1/4	15(1)

4.2.2.1 Diskussion der Struktur

Abbildung 28 zeigt die Anordnung der Bismut- und Stickstoffatome als Projektion auf die a-b-Ebene. Die Bismutatome bilden leicht verzerrte quadratische Antiprismen, die in der a-b-Ebene kantenverknüpft sind. Im Zentrum eines jeden Antiprismas befindet sich ein Stickstoffatom. Die Bi—Bi-Abstände liegen zwischen 4,5 Å und 5,3 Å .

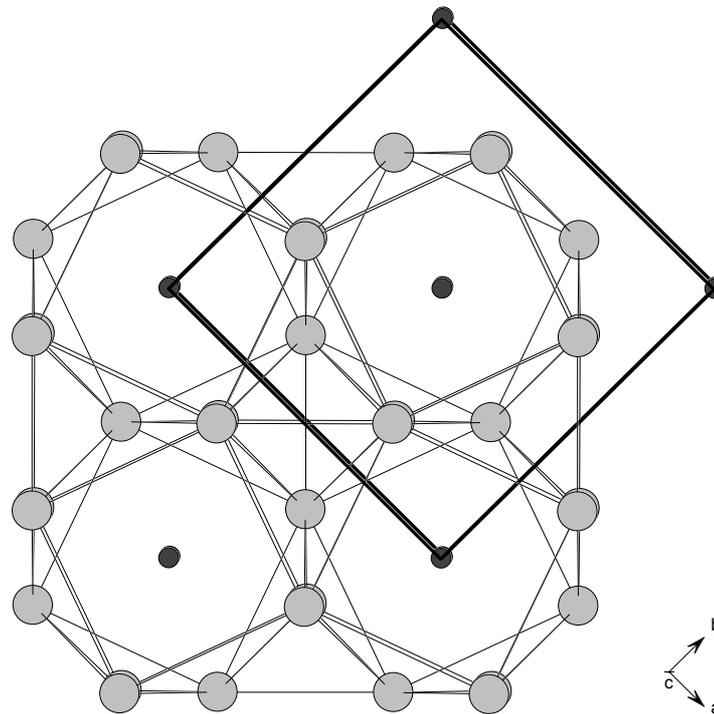


Abbildung 28: Bismut- und Stickstoffatome in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$. Hellgraue Kreise: Bismut, schwarze Kreise: Stickstoff. Die Elementarzelle ist schwarz eingezeichnet.

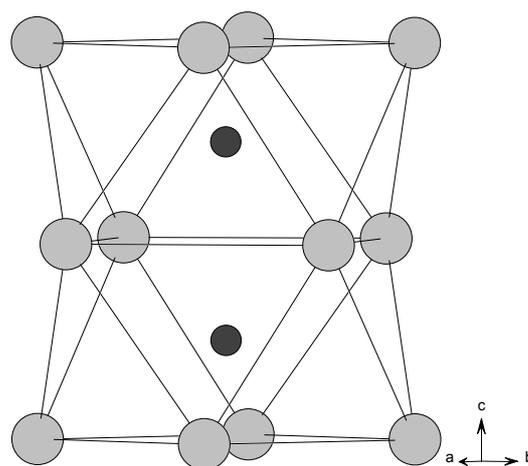


Abbildung 29: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$. Hellgraue Kreise: Bismut, schwarze Kreise: Stickstoff.

Die quadratischen Antiprismen sind, wie Abbildung 29 zeigt, in c-Richtung über die quadratische Fläche verknüpft. Die Abstände vom Stickstoffatom im Zentrum zu den acht Ecken sind 4,20 Å bzw. 4,23 Å, der N—N-Abstand beträgt 3,92 Å. In der Struktur ist noch genügend Platz für die Lithiumatome vorhanden.

Man kann die Struktur auch beschreiben als gestauchte, allseits eckenverknüpfte Oktaeder aus Bismut und Stickstoff. Die Bismutatome bilden die Basisfläche, die Stickstoffatome die Spitzen.

Eine vergleichbare Anordnung der Bismutatome liegt in den Verbindungen Ti_4TBi_2 mit $T = Cr, Mn, Fe, Co$ und Ni [41] vor. Diese Verbindungen kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $I4/mcm$ mit $a = 10,554(1)$ Å und $c = 4,814(1)$ Å (für Ti_4NiBi_2 ; W_5Si_3 -Typ). Die Atomparameter sind in Tabelle 16 aufgeführt. Abbildung 30 zeigt eine Elementarzelle als Projektion auf die a-b-Ebene, Abbildung 31 die Verknüpfung der quadratischen Antiprismen entlang der c-Achse.

In diesen Verbindungen sind die Bismut-Antiprismen von dem Metall T zentriert. Die Titanatome sind auch in Form von quadratischen Antiprismen angeordnet.

Die Bi—Bi-Abstände liegen zwischen 3,8 Å und 5,8 Å, Bismut liegt in der Oxidationsstufe -3 vor. Die für Li_9Bi_2N gefundenen Abstände liegen in diesem Bereich, das bedeutet, daß Bismut auch hier in der Oxidationsstufe -3 vorliegt. Somit müßten, wenn man von einer ionischen Verbindung ausgeht, neun Lithiumatome pro Formeleinheit vorhanden sein.

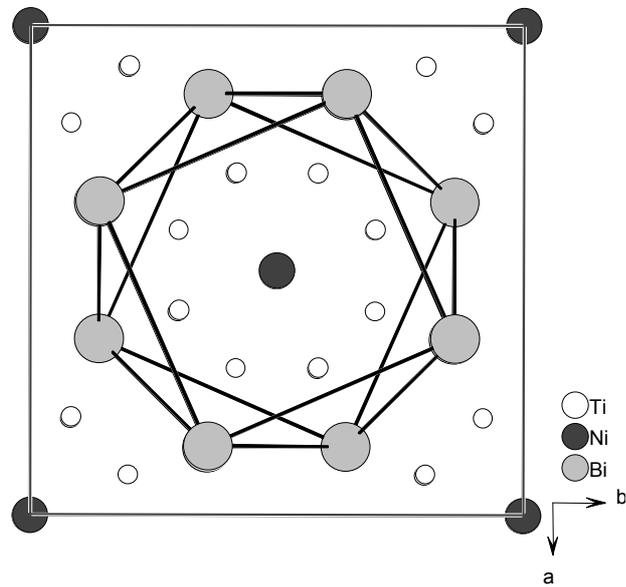


Abbildung 30: Elementarzelle von Ti_4NiBi_2

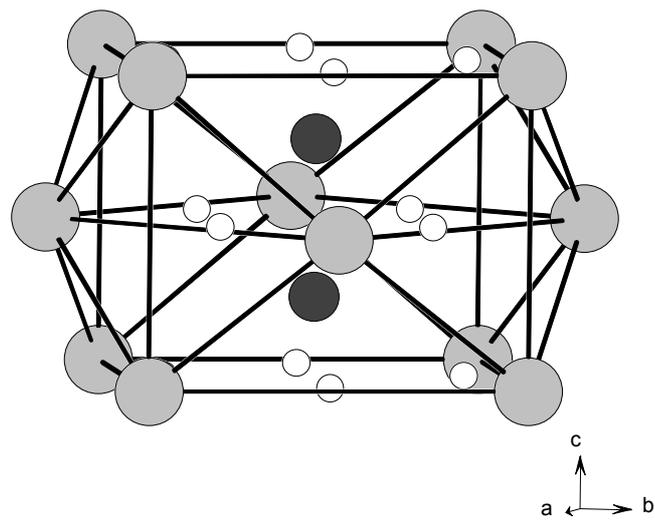


Abbildung 31: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ti_4NiBi_2

Tabelle 16: Atomparameter von Ti_4NiBi_2

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Bi	8h	0,1400(1)	0,5400(1)	0	0,475(3)
Ni	4a	0	0	1/4	0,48(2)
Ti	16k	0,0828(1)	0,1992(1)	0	0,55(2)

Das Stickstoffatom in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ nimmt die Position des Nickelatoms in Ti_4NiBi_2 ein. Aufgrund des größeren Ionenradius des Nitridions (1,46 Å) im Vergleich zum Ni^{2+} -Kation (0,55 Å) wird die Struktur entlang der c-Achse gestreckt, so ergibt sich in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ ein N—N-Abstand von 3,9 Å. Der Ni—Ni-Abstand in Ti_4NiBi_2 beträgt 2,4 Å. Jeweils drei Bismutatome eines Antiprismas bilden mit dem Stickstoffatom ein verzerrtes Tetraeder. Pro Antiprisma gibt es acht solcher Tetraederlücken, die groß genug für ein Lithiumatom sind. Ein weiteres Lithiumatom könnte in der Mitte von vier Antiprismen sitzen.

4.2.3 Orthorhombische / monokline Modifikation

Diffraktogramm Nr. 3 aus Abbildung 25 lässt sich orthorhombisch indizieren mit den Gitterparametern:

$$a = 14,120(8) \text{ \AA}$$

$$b = 14,007(8) \text{ \AA}$$

$$c = 7,8553(4) \text{ \AA}$$

Aufgrund der vorhandenen systematischen Auslöschungen wurde in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Expo [23] ein Strukturmodell erarbeitet. Es wurden zwei Bismutlagen und eine Stickstofflage gefunden. Das Strukturmodell wurde mit Fullprof [24] verfeinert. Als Startwerte für die Lithiumlagen wurden die Positionen der oben beschriebenen Tetraederlücken verwendet. Abbildung 32 zeigt das gemessene und das berechnete Diffraktogramm und die Differenz der beiden, Tabelle 17 die zugehörigen Daten. Die Atomparameter sind in Tabelle 18 aufgeführt.

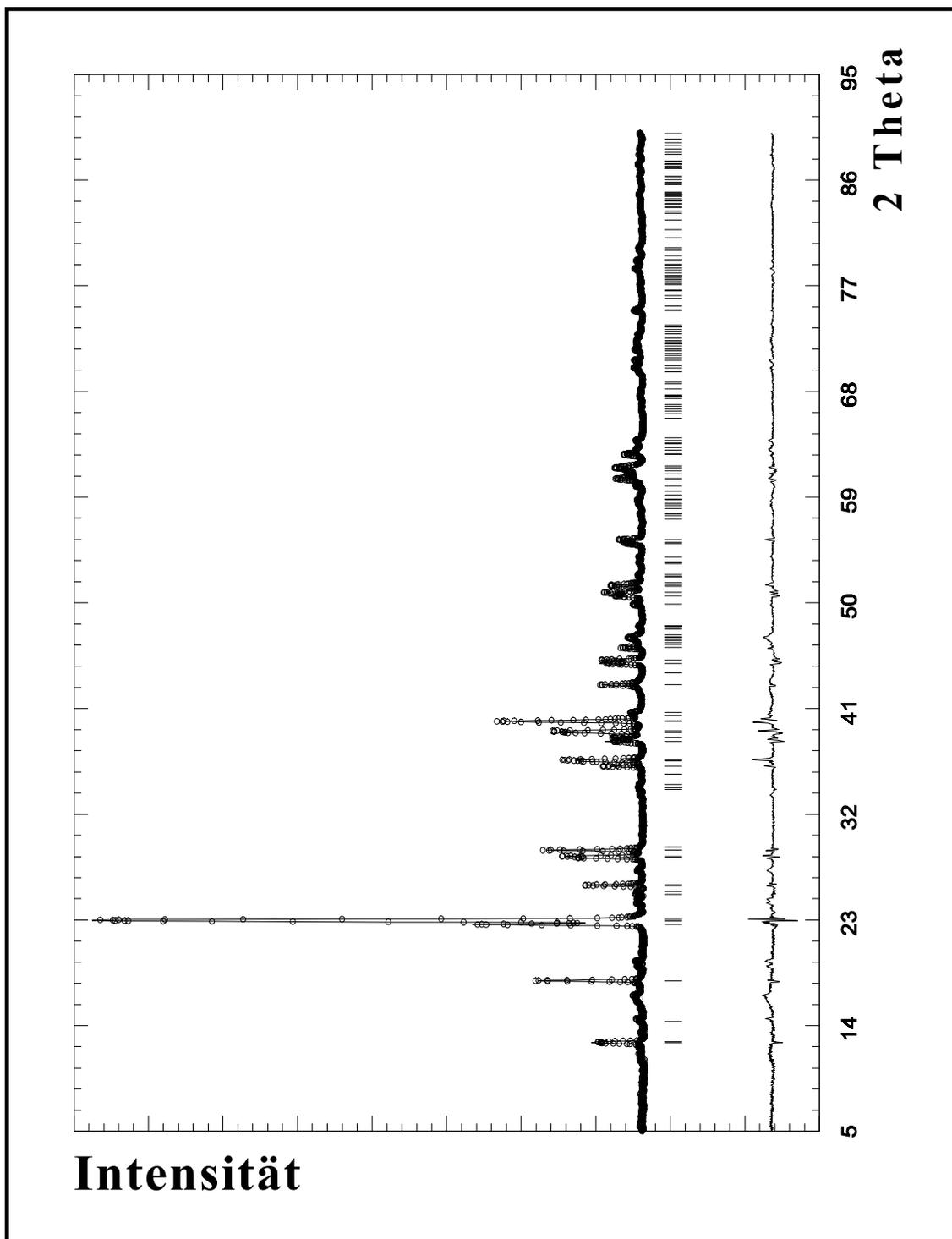


Abbildung 32: Gemessene Intensität (Kreise), berechnete Intensität (durchgezogene Linie) von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ mit Reflexlagen und Differenzkurve.

Tabelle 17: Kristalldaten von Li₉Bi₂N

Summenformel	Li ₉ Bi ₂ N
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fmmm (Nr. 69)
Gitterparameter	a = 14,121(8) Å b = 14,008(8) Å c = 7,8557(4) Å
Zellvolumen	1553,9(2) Å ³
Formeleinheiten	8
Diffraktometer	Siemens D 5000, Transmission
Strahlung	Cu Kα1
Meßbereich	5,00 ° ≤ 2θ ≤ 90,00 °
Verfeinerter Bereich	5,00 ° ≤ 2θ ≤ 90,00 °
Meßtemperatur	RT
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verwendete Rechenprogramme	Fullprof
Anzahl der verfeinerten Profilpunkte	8500
Anzahl der Reflexe	196
Anzahl der verfeinerten Phasen	1
Anzahl der verfeinerten Parameter	31
Davon Profilparameter	12
Davon Intensitätsbestimmende	13
R _p	11,1%
R _{wp}	16,1%
R _{Bragg}	8,60%
χ ²	11,6

Tabelle 18: Atomparameter von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Bi1	8g	0	0,1595(2)	0	1,4(1)
Bi2	8h	0,3374(2)	0	0	4,3(1)
N	8f	1/4	1/4	1/4	5(1)
Li1	32p	0,343(4)	0,408(4)	0,134(8)	8(1)
Li2	32p	0,385(4)	0,279(4)	0,331(8)	8(1)
Li3	8i	0	0	0,75(3)	8(1)

Die Atomlagen der Lithiumatome lassen sich gut verfeinern, es ergibt sich aber ein zu kurzer Li2—Li2-Abstand (vgl. Tabelle 19). Die Auslenkungsparameter der Lithiumatome lassen sich nur gekoppelt verfeinern. Es ergeben sich Bi—Li-Abstände von 2,6 Å bis 3,2 Å. Das entspricht den Bi—Li-Abständen in Li_3Bi , die bei 2,6 Å bzw. 3,4 Å liegen.

Tabelle 19: Ausgewählte Abstände in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Bi1-Li1	2,62(6)	Li1-N	2,73(6)
Bi1-Li2	3,15(6)	Li2-N	2,03(5)
Bi1-Li2	3,15(6)	Li1-Li1	2,07(9)
Bi1-Li3	3,0(1)	Li2-Li2	1,5(1)
Bi2-Li1	3,17(7)	Li1-Li2	2,40(9)
Bi2-Li1	3,04(6)	Li1-Li3	2,73(9)
Bi2-Li2	3,41(7)	N-N	3,9278(2)
Bi2-Li3	3,0(1)	Bi1-Bi1	4,639(2)
Bi1-N	4,2004(9)	Bi2-Bi2	4,675(2)
Bi2-N	4,234(9)	Bi1-Bi2	5,068(2)

Die quadratischen Antiprismen der orthorhombischen/monoklinen Modifikation sind gegenüber der tetragonalen Modifikation geringfügig gegeneinander verdreht.

Es wurde versucht, diese Ergebnisse durch Messungen an einem Einkristall bei Raumtemperatur und bei 223 K zu belegen. Die erhaltenen Datensätze waren für eine genaue Bestimmung der Lithiumpositionen nicht geeignet. Die Anordnung der Bismut- und Stickstoffatome konnte bestätigt werden. Der Datensatz der Einkristallmessung ließ jedoch keine eindeutige Bestimmung des Kristallsystems zu. Der interne R-Wert lag für monokline, orthorhombische und tetragonale Raumgruppen bei ca. 30%. Möglicherweise liegt eine systematische Zwillingsbildung der Kristalle vor.

4.2.4 Vergleich von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ mit $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$

1985 wurde von Blachnik und Dreisbach [42] über zwei Modifikationen von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ berichtet und 1999 von Doert et al. [43] eine weitere Modifikation gefunden.

Demnach existieren von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ drei Modifikationen, die in Tabelle 20 zusammengestellt sind.

Tabelle 20: Die drei Modifikationen von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$

α - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ Hochtemperatur- modifikation	β - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ Raumtemperatur- modifikation	γ - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ Tieftemperatur- modifikation
Raumgruppe: I4/mcm a = 9,755(3) Å c = 7,830(1) Å	Raumgruppe: P2 ₁ /n a = 13,655(1) Å b = 13,861(1) Å c = 7,6423(2) Å $\beta = 90,201(1)^\circ$	Raumgruppe: P2 ₁ /c a = 19,359(1) Å b = 7,713(1) Å c = 19,5331(1) Å $\beta = 90,6(1)^\circ$

Die Hochtemperaturmodifikation entsteht bei 447 °C und wandelt sich bei 56 ± 3 °C enantiotrop in die Raumtemperaturmodifikation um, welche ihrerseits eine enantiotrope Phasenumwandlung bei -36 ± 2 °C zeigt. Die Kristallstruktur der Hochtemperatur-

modifikation wurde durch eine Einkristallmessung bei 65 °C bestimmt. In der Raumgruppe $I4/mcm$ besetzt das Telluratom die Wyckoffposition 8h mit $x = 0,3386$ und das Chloratom die Position 4a. Diese Lagen entsprechen denen, die für die tetragonale Modifikation von Li_9Bi_2N in der Raumgruppe $I4/mcm$ gefunden wurden. Man kann die Anionenteilstruktur beschreiben als allseitig eckenverknüpfte Oktaeder, wobei die Telluratome die Basisflächen und die Chloratome die Spitzen von verzerrten, gestauchten Oktaedern bilden. Die Silberatome besetzen die Lücken des aus Tellur- und Chloratomen gebildeten Netzwerks. Es liegt wahrscheinlich eine hohe Beweglichkeit der Silberatome vor.

Die Raumtemperaturmodifikation von Ag_5Te_2Cl läßt sich vollständig orthorhombisch beschreiben, obwohl sie wie in Tabelle 20 angegeben mit hoher Wahrscheinlichkeit monoklin ist. Eine Strukturuntersuchung konnte nicht durchgeführt werden, da alle Kristalle verzwillingt waren und tetragonale Symmetrie vortäuschten.

Die Tieftemperaturmodifikation zeichnet sich durch eine stärkere Verzerrung der Oktaeder aus Tellur- und Chloratomen aus. Die Silberatome bilden ein kompliziertes Netzwerk. Der Ag–Te- und Ag–Cl-Abstand ist in etwa gleich groß. In der Regel hat jedes Silberatom vier Anionen in seiner ersten Koordinationssphäre.

Vergleicht man die Modifikationen von Ag_5Te_2Cl mit denen von Li_9Bi_2N , so fallen erstaunliche Gemeinsamkeiten auf. In Tabelle 21 sind diese dargestellt.

Tabelle 21: Vergleich von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ mit $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

	$\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	$\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$
Hochtemperatur-modifikation	Raumgruppe: I4/mcm $a = 9,755(3) \text{ \AA}$ $c = 7,830(1) \text{ \AA}$ $V = 745,1(3) \text{ \AA}^3$	Raumgruppe: I4/mcm $a = 9,937(8) \text{ \AA}$ $c = 7,854(4) \text{ \AA}$ $V = 775,7(5) \text{ \AA}^3$
Raumtemperatur-modifikation	orthorhombisch oder Raumgruppe: $P2_1/n$ $a = 13,655(1) \text{ \AA}$ $b = 13,861(1) \text{ \AA}$ $c = 7,6423(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90,201(1)^\circ$ $V = 1488,5(2) \text{ \AA}^3$	Raumgruppe: Fmmm $a = 14,120(8) \text{ \AA}$ $b = 14,007(8) \text{ \AA}$ $c = 7,8553(4) \text{ \AA}$ $V = 1553,6(2) \text{ \AA}^3$ oder Raumgruppe I2/m $a = 9,9474(7) \text{ \AA}$ $b = 7,8556(3) \text{ \AA}$ $c = 9,9429(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90,462(2)^\circ$ $V = 776,94(8) \text{ \AA}^3$

Die Hochtemperaturmodifikation von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie das bei 765°C hergestellte $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$. Die Gitterparameter von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ sind etwas größer als die von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$. Die Anionenteilstruktur ist identisch. Die Silberteilstruktur muß als quasi-geschmolzen angesehen werden [42], [43]. Die Lithiumatome in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ konnten aus dem Datensatz der Pulverprobe nicht lokalisiert werden.

Die Raumtemperaturmodifikation von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ läßt sich vollständig orthorhombisch beschreiben, obwohl sie mit hoher Wahrscheinlichkeit monoklin ist [42], [43]. Dasselbe trifft für das bei $740 - 750^\circ\text{C}$ hergestellte $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zu. Wobei sich für das Bismutidnitrid eine halb so große Elementarzelle ergibt. Die Kristalle von $\beta\text{-Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ sind verzwilligt und täuschen tetragonale Symmetrie vor. Dasselbe trifft für $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zu. Aus Pulverdaten konnten die Bismut- und Stickstoffatome bestimmt werden. Für die

Lithiumatome wurden geeignete Lücken gesucht und die Lithiumatome dann in die Rietveldverfeinerung mit aufgenommen. Die Atomlagen lassen sich stabil verfeinern. Die Auslenkungsparameter lassen sich gekoppelt verfeinern. Die Lithiumatome scheinen beweglich zu sein, was sich in den recht großen Standardabweichungen der Atomlagen und den großen Auslenkungsparametern ausdrückt.

4.2.5 Charakterisierung

4.2.5.1 Magnetisches Verhalten

Die tetragonale Modifikation von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ zeigt diamagnetisches Verhalten. Abbildung 33 zeigt den Verlauf der Molsuszeptibilität mit der Temperatur. Die Molsuszeptibilität beträgt $-0,000124 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Zum Vergleich sei die Molsuszeptibilität von Bismut [29] mit $-0,000280 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und die von Ca_3BiN [44] mit $-0,0001535 \text{ cm}^3/\text{mol}$ angegeben. Der Anstieg der Suszeptibilität bei $T < 50 \text{ K}$ dürfte auf Sauerstoff zurückzuführen sein.

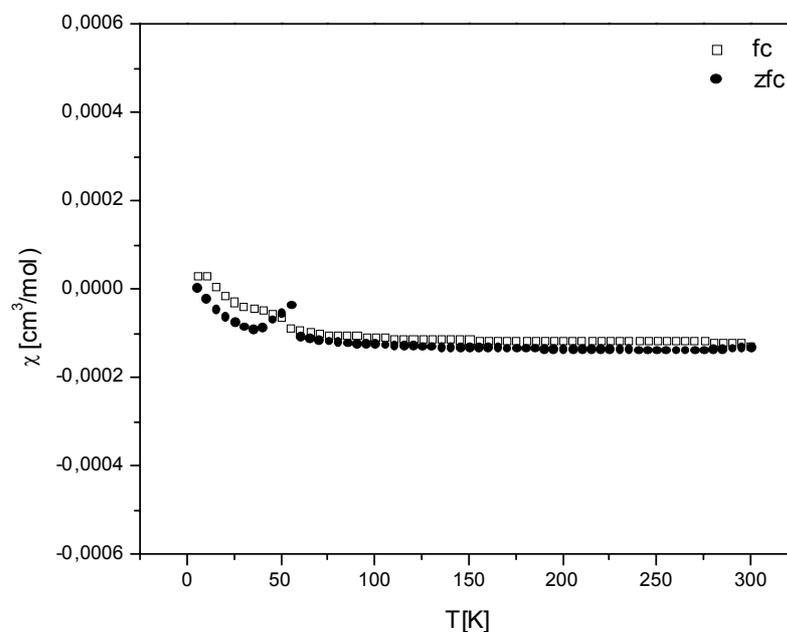


Abbildung 33: Molsuszeptibilität von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

4.2.5.2 Analytik

Bei der Strukturlösung wurden zwei Bismutatome und ein Stickstoffatom gefunden. Geht man davon aus, daß Stickstoff und Bismut in der Oxidationsstufe -3 vorliegen, so erhält man die Zusammensetzung $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$. In Tabelle 22 ist der Stickstoff- und Lithiumanteil (in Massenprozent), sowie der flammenphotometrisch bestimmte Lithium- und der durch Elementaranalyse bestimmte Stickstoffgehalt angegeben.

Tabelle 22: Analytik

$\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$	Theorie	Gemessen
%Li	12,6	16(3)
%N	2,8	4(1)

4.2.5.3 Volumenbetrachtung

Nach W. Biltz [45] läßt sich die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes angenähert als die Summe einzelner Elemente darstellen. Wählt man nun als einzelne Elemente das Volumen der beiden Edukte, Li_3Bi und Li_3N , so kann man das Volumen von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ abschätzen:

$$V(\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}) = 2 \times V(\text{Li}_3\text{Bi}) + 1 \times V(\text{Li}_3\text{N}) = 196 \text{ \AA}^3.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in Tabelle 23 angegebenen Wert überein und bestätigt somit die Summenformel $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$.

Tabelle 23: Volumen der Elementarzelle und pro Formeleinheit

Verbindung	Volumen der EZ [\AA^3]	z	Volumen pro Formeleinheit [\AA^3]
Li_3Bi	304	4	76
Li_3N	44	1	44
$\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$	1554	8	194

4.2.6 Zeigt die Struktur von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ Gemeinsamkeiten mit einem, der in der Reihe Li_3A mit $\text{A} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ verwirklichten Strukturtypen?

In Abbildung 34 a) sind vier Elementarzellen von Li_3Bi in der Projektion auf die a-b-Ebene dargestellt. Die weißen Kreise sind die Lithiumatome, die unterschiedlich grau gefärbten Kreise sollen die Bismutatome darstellen. Entfernt man nun die dunkelgrauen Atome, läßt die hellgrauen Atome ortsfest und verschiebt die mittelgrauen Atome ein wenig entlang der eingezeichneten Pfeile, so kommt man zu der in b) gezeigten Anordnung. Die Lithiumatome wurden hier weggelassen. Die Bismutatome bilden quadratische Antiprismen. Verdreht man nun die quadratischen Antiprismen in Richtung der gebogenen Pfeile um einen Winkel von ca. 20° , so kommt man zu Bild c). Beim Drehen der Antiprismen fallen die in b) mit Doppelpfeilen verbundenen Atome zusammen. Von Bild a) nach Bild b) sind aus einem Atom vier entstanden. Von b) nach c) sind aus diesen vier Atomen zwei geworden. Berücksichtigt man noch das Entfernen des dunkelgrauen Atoms, so kommt man auf die gleiche Anzahl von Bismutatomen in Bild a) und c). Denkt man sich nun ein Stickstoffatom ins Zentrum der quadratischen Antiprismen, so erkennt man die Anionenanzordnung von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$.

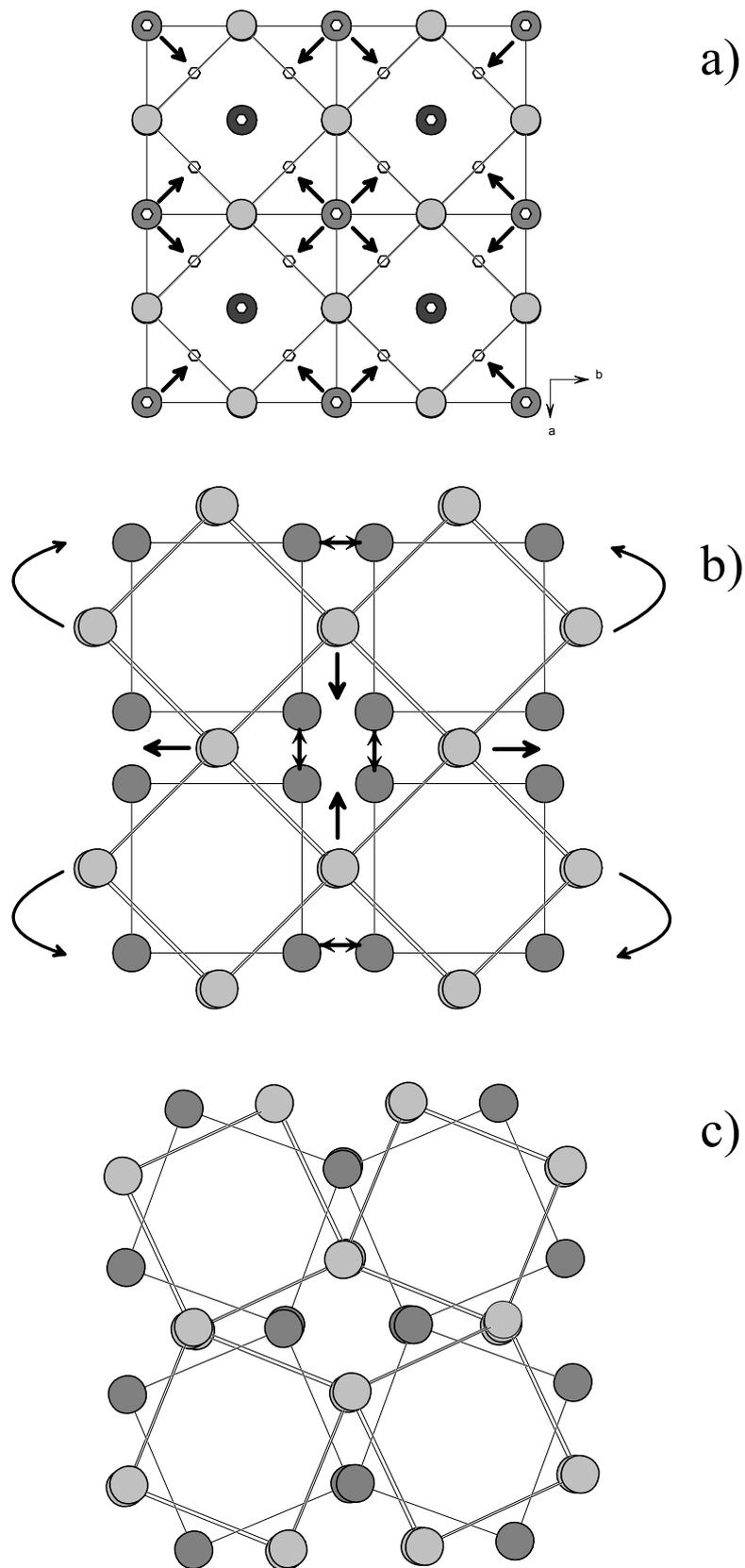


Abbildung 34: Ableitung der $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ -Struktur aus der Li_3Bi -Struktur (nur Bi-Lagen)

4.3 $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

4.3.1 Synthese

Li_3Bi und Li_3N wurden in unterschiedlichen Mengen fein verrieben und zu einer Tablette gepreßt. Die Tablette wurde in eine gereinigte Tantalampulle eingeschweißt und die Tantalampulle in Quarz eingeschmolzen. Die Produkte sind silbrig-metallisch glänzend. Die Substanzen sind nach der Reaktion teilweise geschmolzen. Die Produkte sind sehr luftempfindlich.

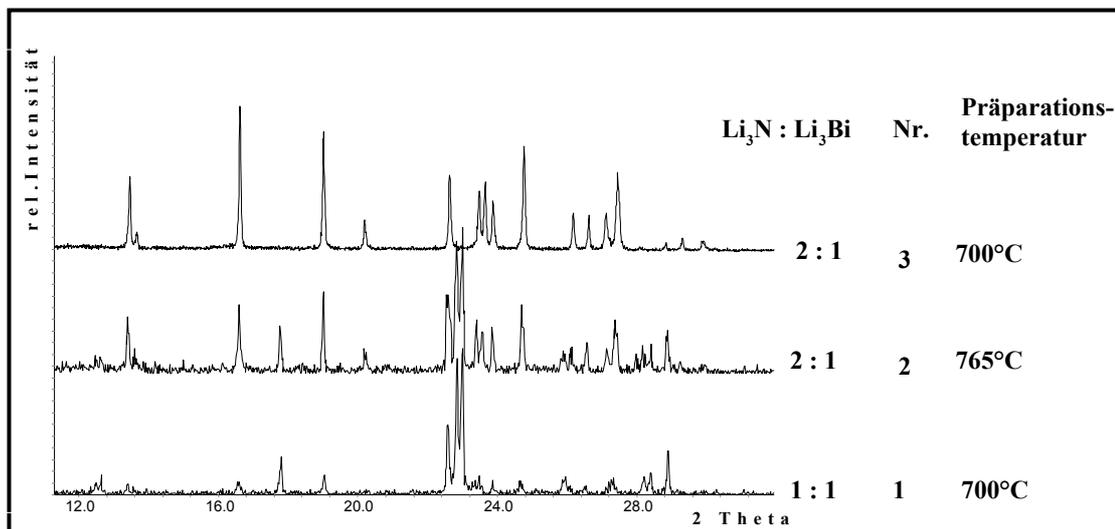


Abbildung 35: Diffraktogramme im System Li-Bi-N

Abbildung 35 zeigt die Diffraktogramme der Produkte, die bei der Reaktion von einem mol Li_3N mit einem mol Li_3Bi bei 700 °C (Nr. 1) und zwei mol Li_3N und einem mol Li_3Bi bei 700 °C (Nr. 3) und 765 °C (Nr. 2) entstehen. Die Diffraktogramme Nr. 1 und Nr. 2 sind zweiphasig. Sie bestehen aus der orthorhombischen/monoklinen Modifikation von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und einer weiteren Phase, die sich einphasig darstellen läßt (Nr. 3). Die Gitterparameter sind $a = 13,358(4) \text{ \AA}$, $b = 7,645(1) \text{ \AA}$, $c = 10,925(7) \text{ \AA}$, $\beta = 103,01(3)^\circ$, als Raumgruppe ergibt sich $C2/c$. Von dieser Phase konnte ein geeigneter Einkristall bei Raumtemperatur gemessen werden. In Tabelle 24 sind die Kristalldaten und in Tabelle 25 die Atomparameter aufgelistet.

4.3.2 Struktur

Tabelle 24: Kristalldaten zu $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

Summenformel	$\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	$a = 13,358(4) \text{ \AA}$ $b = 7,645(1) \text{ \AA}$ $c = 10,925(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103,01(3)^\circ$
Zellvolumen	$1087,0(5) \text{ \AA}^3$
Berechnete Dichte	$3,45 \text{ g/cm}^3$
Formeleinheiten	4
Absorptionskoeffizient	$32,3 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo $K\alpha$
F(000)	928
Kristallabmessungen, Farbe	0,21 x 0,09 x 0,05 mm, schwarz
Meßtemperatur	298(2)
Meßbereich	$3,09^\circ \leq \theta \leq 28,04^\circ$
Bereich gemessener Indizes	$-17 \leq h \leq 17$; $-10 \leq k \leq 10$; $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl gemessener Reflexe	4557
Symmetrieunabhängige Reflexe	1212 ($R_{\text{int}} = 0,044$)
Daten/Einschränkungen/Parameter	1212/0/54
$R_1(\text{alle } F_o^2)$	0,045
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,032
$wR_2(\text{alle } I)$	0,058
Goof	1,144
Restelektronendichte	$1,202 \text{ e/\AA}^3$; $0,9 \text{ \AA}$ von Bi

Tabelle 25: Atomparameter zu $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Bi	8f	0,8503(1)	0,6173(1)	0,3444(1)	0,026(1)
N1	8f	0,6284(5)	0,619(1)	0,0017(7)	0,026(2)
N2	4e	1/2	0,631(1)	1/4	0,022(2)
Li1	4e	1/2	0,892(4)	1/4	0,061(8)
Li2	8f	0,735(1)	0,458(2)	0,099(2)	0,039(4)
Li3	8f	0,565(2)	0,838(3)	-0,042(3)	0,069(7)
Li4	8f	0,626(2)	0,699(3)	0,194(3)	0,072(7)
Li5	8f	0,536(2)	0,478(2)	0,096(3)	0,081(8)
Li6	8f	0,749(2)	0,812(4)	0,079(3)	0,087(9)
Li7	8f	0,610(3)	0,628(5)	0,404(4)	0,10(1)
Li8	8f	0,584(6)	0,42(1)	0,328(9)	0,25(3)

Tabelle 26: Anisotrope Auslenkungsparameter in \AA^2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi	0,016(1)	0,015(1)	0,044(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	-0,000(1)
N1	0,034(4)	0,023(3)	0,022(4)	-0,002(3)	0,008(3)	0,013(3)
N2	0,019(4)	0,031(5)	0,016(6)	0	0,002(4)	0

4.3.2.1 Beschreibung der Struktur

Bismut-Teilstruktur

Die Bismutatome bilden Schichten aus gewellten Sechsringen. Blickt man entlang der b-Achse (Abbildung 36), so sind die Sechsringschichten senkrecht zur c-Achse übereinandergestapelt. Die Bismutatome eines Sechsrings sind 4,85 \AA bis 4,89 \AA voneinander entfernt, der kürzeste Bi—Bi-Abstand zwischen den Schichten ist 4,96 \AA .

Um die Struktur möglichst einfach zu beschreiben, wurden nur die Bismutatome verbunden, die weniger als 4,89 \AA voneinander entfernt sind. Die in Abbildung 36

eingezeichneten Striche dienen zum Hervorheben der Sechsringschichten und stellen keine Bindungen dar. Die Bi—Bi-Abstände in elementarem Bismut liegen bei 3,07 Å bzw. 3,53 Å.

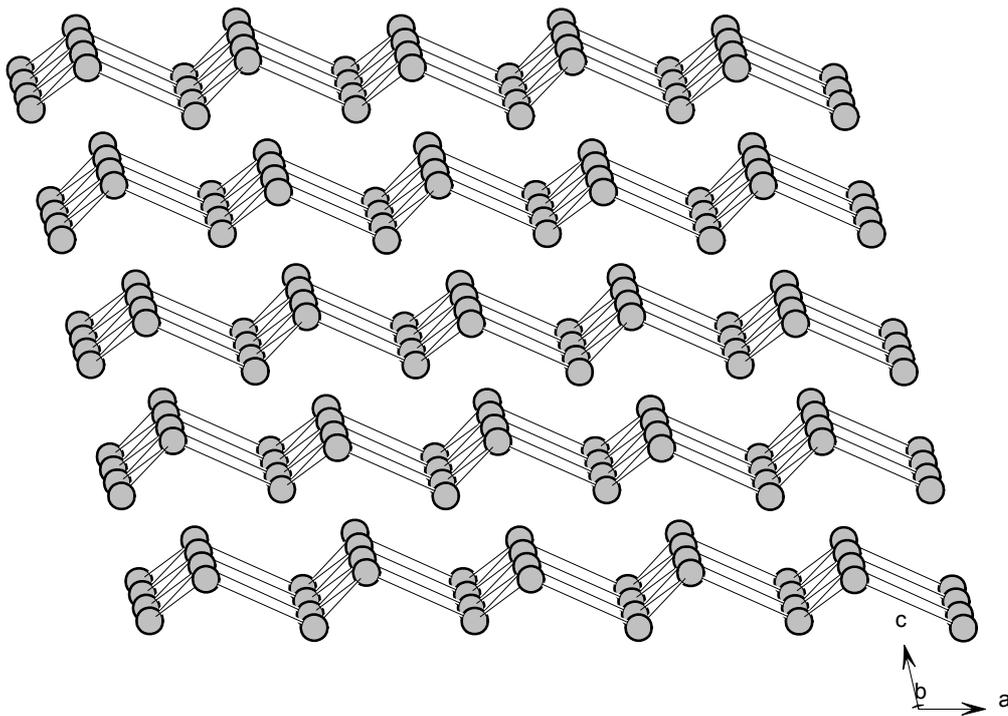


Abbildung 36: Bismut-Teilstruktur in $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

Abbildung 37 zeigt die Anordnung der Stickstoffatome. Diese bilden in c-Richtung verlaufende Stränge, die aus einzelnen, eckenverknüpften Rauten bestehen. Die Rauten sind, wie Abbildung 37 unten zeigt, gegeneinander verdreht und verkippt. Die kürzesten N—N-Abstände betragen ca. 3,5 Å.

Die zuvor beschriebenen Bismut-Sechsringe sind durch Stickstoffatome zentriert. Diese Stickstoffatome im Zentrum der Bismut-Sechsringe verknüpfen zwei Rauten miteinander. Der Abstand des Stickstoffatoms zu den Bismutatomen beträgt 4,4 Å bis 4,6 Å. In Abbildung 38 sind die Bismut-, die Stickstoff- und die Lithiumatome zusammen eingezeichnet. Die Elementarzelle von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ ist schwarz umrandet.

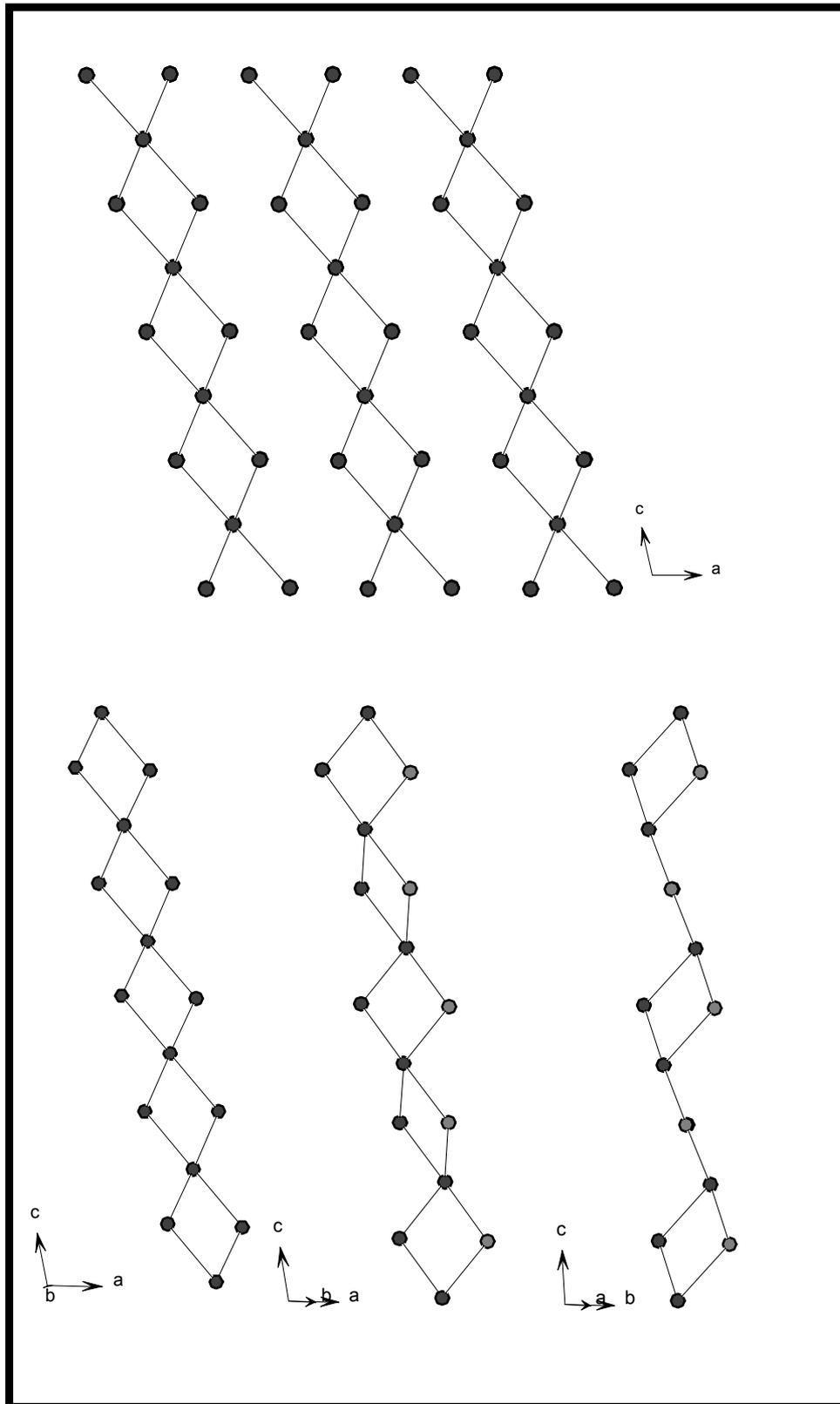


Abbildung 37: Stickstoff-Teilstruktur in $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

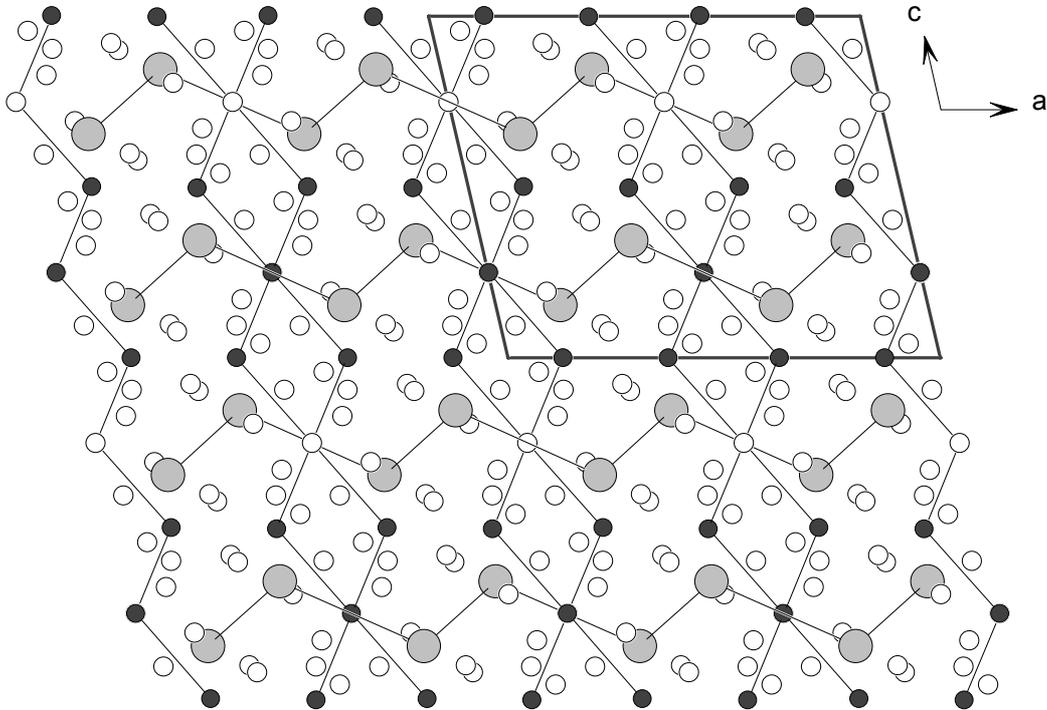


Abbildung 38: Struktur von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

Die Li—Bi-Abstände liegen im Bereich von 2,88 Å bis 3,40Å, die Li—N-Abstände im Bereich von 1,90 Å bis 2,34 Å. Li2, Li4, Li5, Li6 und Li7 sind verzerrt tetraedrisch von Bismut und Stickstoff koordiniert.

Die in Tabelle 25 angegebenen Lithiumpositionen zeichnen sich teilweise durch große Auslenkungsparameter und große Standardabweichungen der Lageparameter aus. Auch kann man in der Restelektronendichtekarte noch Elektronendichte im Abstand von ca. 2 Å von den Stickstoffatomen finden. Deshalb kann man von einer Fehlordnung einiger Lithiumatome über mehrere Lagen ausgehen. Diese Fehlordnung wurde aber aus Gründen der Signifikanz nicht mit in die Rechnung aufgenommen.

4.3.3 Charakterisierung

4.3.3.1 Magnetische Eigenschaften

Es wurden mehrere Messungen zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften durchgeführt und die Proben anschließend röntgenographisch vermessen. Die Diffraktogramme zeigten, daß sich die Proben teilweise zersetzt hatten. Darum können keine Aussagen über das magnetische Verhalten von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ gemacht werden.

4.3.3.2 Analytik

Bei der Strukturlösung wurden pro Formeleinheit drei Stickstoffatome und zwei Bismutatome gefunden. Geht man davon aus, daß Stickstoff und Bismut in der Oxidationsstufe -3 vorliegen, so erhält man die Zusammensetzung $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$. In Tabelle 27 ist der Stickstoff- und Lithiumanteil (in Massenprozent), sowie der flammenphotometrisch bestimmte Lithiumgehalt und der durch Elementaranalyse bestimmte Stickstoffgehalt angegeben. Die gefundenen Werte stimmen gut mit den theoretischen überein.

Tabelle 27: Analytik

	Theorie	gemessen
%Li	18,5	22(3)
%N	7,4	8(1)

4.3.3.3 Volumenbetrachtung

Tabelle 28: Volumen der Elementarzelle und pro Formeleinheit

Verbindung	Volumen der EZ [\AA^3]	z	Volumen pro Formeleinheit [\AA^3]
Li_3Bi	304	4	76
Li_3N	44	1	44
$\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$	1087	4	272

$$V(\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3) = 2 \times V(\text{Li}_3\text{Bi}) + 3 \times V(\text{Li}_3\text{N}) = 284 \text{ \AA}^3.$$

Das ergibt eine Abweichung von 4 % zu dem tatsächlichen Volumen von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ und bestätigt somit die gefundene Zusammensetzung.

4.3.4 Zusammenfassung

Im System Li-Bi-N konnten zwei Verbindungen, $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ hergestellt werden. Es handelt sich bei beiden Verbindungen um Lithiumbismutidnitride. Von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ wurden zwei bei Raumtemperatur existente Modifikationen erhalten. Eine tetragonale, die bei einer Präparationstemperatur von 765 °C entsteht und eine zweite, die im Temperaturbereich von 740 °C bis 750 °C entsteht. Diese zweite Modifikation unterscheidet sich nur geringfügig von der tetragonalen. Man kann sie entweder orthorhombisch indizieren, mit fast gleich großen a- und b-Gitterkonstanten. Die daraus resultierende Zelle ist doppelt so groß wie die tetragonale Zelle. Die zweite Möglichkeit ist eine monokline Indizierung mit zwei fast gleich großen Seiten und einem Winkel von fast 90°. Diese Zelle ist ungefähr so groß wie die tetragonale Zelle der ersten Modifikation. Das Anionenteilgitter von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ ist analog dem Anionenteilgitter in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ aufgebaut. Die Lithiumatome besetzen die vorhandenen Lücken. Für die orthorhombische Modifikation kann ein Vorschlag für die Lithiumlagen verfeinert werden. Die Lithiumatome sind aber wahrscheinlich beweglich.

Auch in $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ sind die Lithiumionen wahrscheinlich beweglich. Bei 298 K liegt die Substanz in der Raumgruppe $C2/c$ vor. Für $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ stimmt das Volumen sehr gut überein mit dem Volumen, das sich additiv aus den Volumina von Li_3Bi und Li_3N berechnet, so daß sich damit, zusammen mit der durchgeführten Analytik, die angegebene Summenformel bestätigt.

Nun bietet es sich an, zu überprüfen, ob es sich bei diesen Verbindungen um Lithium-Ionenleiter handelt. Mittels ^7Li -Festkörper-NMR-Untersuchungen könnten möglicherweise Aussagen über ionische Leitfähigkeit und über eine Ordnungstemperatur der Lithiumionen gemacht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Ausgangsmaterialien

Ammoniak	der Firma BASF
Lithium	Band, 99,9%, Aldrich
Lithiumnitrid	99,5%-Li, Strem
Mangan	Pulver, 99+%, Strem
Stickstoff	4.6 und 5.0, Messer Griesheim
Rhenium	Pulver, Stark
Bismutoxid	99,9%-Bi, Strem

5.2 Synthesen

5.2.1 Li_5ReN_4 und Li_7MnN_4

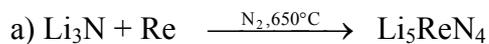
Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien

Das Rheniumpulver wird für eine Stunde im Argon/Wasserstoff-Strom (7,5% Wasserstoff) bei 500 °C gehalten, unter Argon abgekühlt und unter Argon aufbewahrt.

Der Stickstoff wird zur Reinigung über Phosphorpentoxid, Molsieb und direkt vor dem Ofen über einen chromhaltigen, reduzierten Philips Kontakt [46] geleitet.

Ammoniak wird vor der Reaktion über Kaliumhydroxid getrocknet und über Aktivkohle geleitet.

5.2.1.1 Li₅ReN₄



Lithiumnitrid und Rheniumpulver (im Verhältnis 3,76 mol : 1 mol) werden in Argonatmosphäre auf 0,1 mg genau abgewogen, innig verrieben und dann in ein Graphitschiffchen gefüllt. Das Schiffchen wird unter Schutzgas in ein Quarzrohr überführt, welches sich in einem Röhrenofen befindet. Durch das Quarzrohr wird ein Stickstoffstrom mit sehr kleiner Geschwindigkeit durchgeleitet.

Heizt man in drei Stunden auf 450 °C, hält die Temperatur für zwölf Stunden, heizt anschließend auf 650 °C, hält die Temperatur für 48 Stunden, so erhält man ein röntgenographisch einphasiges Produkt von beiger Farbe.

Heizt man in drei Stunden auf 450 °C, hält die Temperatur für zwölf Stunden, heizt dann auf 620 °C, hält die Temperatur für 48 Stunden, so erhält man ein leuchtend gelbes Produkt, das sich von dem beigen röntgenographisch durch einen zusätzlichen Reflex bei $2\theta = 32^\circ$ unterscheidet.



Lithiumnitrid und Rheniumpulver (im Verhältnis 5,85 mol : 1 mol) werden in Argonatmosphäre auf 0,1 mg genau abgewogen, innig verrieben und dann in ein Korundschiffchen gefüllt. Das Schiffchen wird unter Schutzgas in ein Quarzrohr überführt, welches sich in einem Röhrenofen befindet. Durch das Quarzrohr wird ein Ammoniakstrom geleitet. Heizt man in vier Stunden auf 600 °C, hält die Temperatur für zwölf Stunden und kühlt mit maximaler Abkühlrate des Ofens auf Raumtemperatur ab, so erhält man ein hellbraunes Produkt. Dieses Produkt enthält noch etwas Lithiumnitrid. Zur Reinigung erhitzt man die Substanz in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampulle zwölf Stunden lang bei 650 °C. Die Ampulle ist nach der Reaktion stark angegriffen und rot beschlagen, das Produkt ist hellbeige und ist röntgenographisch identisch mit dem hellbeigen, im Stickstoffstrom hergestellten Produkt.

5.2.1.2 Li₇MnN₄ [19]



Lithiumnitrid und Manganpulver (im Molverhältnis 3 : 1) werden in Argonatmosphäre auf 0,1 mg genau abgewogen, innig verrieben und dann in ein Graphitschiffchen gefüllt. Das Schiffchen wird unter Schutzgas in ein Quarzrohr überführt, welches sich in einem Röhrenofen befindet. Durch das Quarzrohr wird ein Stickstoffstrom mit sehr kleiner Geschwindigkeit durchgeleitet.

Man heizt in drei Stunden auf 750 °C, hält die Temperatur für zwölf Stunden und kühlt dann mit maximaler Abkühlrate des Ofens auf Raumtemperatur ab. Man erhält Li₇MnN₄ als dunkelgraues bis schwarzes Pulver.

5.2.2 Li₉Bi₂N und Li₁₅Bi₂N₃

Synthese von Li₃Bi

Als Ausgangsmaterial dienen Lithiumblech und Bismut. Das Bismut wird aus Bi₂O₃ durch Reduktion im Ammoniakstrom bei 500 °C hergestellt. Die auf diese Weise erhaltenen kleinen Bismutkügelchen werden im Mörser zerstoßen. Lithiumblech und Bismut (im Molverhältnis 3:1) werden in Argonatmosphäre abgewogen.

Die Präparation von Li₃Bi erfolgt in einer zugeschweißten, gereinigten Tantalampulle, die in Quarz eingeschmolzen ist. Die Ampulle wird auf 500 °C erhitzt, für eine Stunde bei 500 °C belassen und dann schnell abgekühlt. Man erhält blau-metallisch glänzendes Li₃Bi.

5.2.2.1 $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$

Lithiumnitrid und Lithiumbismutid werden im Verhältnis 1:1 unter Argonatmosphäre verrieben, zur Tablette gepreßt und in eine Tantalampulle gefüllt. Die Tantalampulle wird zugeschweißt und in Quarz eingeschmolzen. Die Ampulle wird in zwei Stunden auf 765 °C erhitzt, zwölf Stunden bei 765 °C gehalten und in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ als kleine, silbrig glänzende Kristalle, die sich an Luft zersetzen.

5.2.2.2 $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$

Lithiumnitrid und Lithiumbismutid werden im Molverhältnis 2:1 unter Argonatmosphäre verrieben, zur Tablette gepreßt und in eine Tantalampulle gefüllt. Die Tantalampulle wird zugeschweißt und in Quarz eingeschmolzen. Die Ampulle wird in zwei Stunden auf 700 °C erhitzt, zwölf Stunden bei 700 °C gehalten und in zwölf Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ als kleine, silbrig glänzende Kristalle, die sich an Luft zersetzen.

5.3 Physikalisch-chemische Untersuchungen

5.3.1 Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern

Die Proben für die röntgenographischen Untersuchungen wurden fein verrieben und mit Schliff-Fett auf einer aluminiumbeschichteten Mylar-Folie fixiert. Die Untersuchungen erfolgten auf einem Röntgendiffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens in $\theta/2\theta$ -Geometrie in Transmission und $\text{CuK}\alpha 1$ -Strahlung (Germanium-

Primärmonochromator). Als Detektor wurde ein ortsempfindlicher Detektor der Firma Braun mit einem Öffnungswinkel von 6° und ein Szintillationszähler verwendet.

5.3.2 In situ-Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Die röntgenographischen in situ-Untersuchungen wurden auf einem Diffraktometer Kristalloflex D5000 der Firma Siemens mit θ/θ Geometrie in Reflexion durchgeführt. Die Röntgenquelle war zusätzlich mit einem Göbelspiegel der Firma Bruker AXS ausgestattet, der die verwendete $\text{CuK}\alpha$ Strahlung parallelisiert. Als Heiz- und Reaktionskammern wurden Kammern der Firma Bühler (HDK S1 und HDK 2.4) eingesetzt. Als Detektor wurde ein ortsempfindlicher Detektor der Firma Braun mit einem Öffnungswinkel von 6° verwendet.

5.3.3 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte an einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE mit Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden für die Messungen unter Argon in Markröhrchen mit dem Durchmesser 0,1 mm oder 0,2 mm eingeschlossen.

5.3.4 Lithiumgehalt

Der Lithiumgehalt der Proben wurde flammenphotometrisch mit einem Atom-Absorptions-Emissions-Spektrometer SpectrAA 20 Plus der Firma Varian und ionenchromatographisch mit einem Ionenchromatograph der Firma METROHM Modell 690 bestimmt. Als Kationensäule wurde die IC-Säule-SUPER-SEP (nach Schomburg) verwendet. Die Standardlösungen waren in beiden Fällen Lithiumcarbonatlösungen.

5.3.5 Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt wurde mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einem elementar vario EL bestimmt.

5.3.6 Magnetische Messungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wurden an einem SQUID-Magnetometer (MPMS) der Firma Quantum Design im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K durchgeführt. Es wurden ca. 80 mg Substanz in eine Gelatine kapsel eingewogen, diese im feldfreien Zustand in die Meßapparatur eingeschleust und auf 5 K abgekühlt. Nach Anlegen eines Magnetfeldes wird die Magnetisierung der Probe beim Erwärmen von 5 K auf 300 K (ZFC-Kurve) sowie beim Abkühlen (FC-Kurve) gemessen.

5.3.7 Elektrochemische Untersuchungen

Abbildung 39 zeigt den schematischen Aufbau der Edelstahlzellen, die für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet wurden. Die Zellen werden unter Argonatmosphäre befüllt und luftdicht verschlossen. Man preßt aus ca. 80% aktivem Material, 15% Kohlenstoff (für die elektrische Leitfähigkeit) und 5% Binder (Kynarfex) eine Tablette. Diese wird durch Glasfaserpapier von der Lithiumscheibe getrennt. Als Elektrolyt wird LiPF_6 (1molar) in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat verwendet. Lithiummetall dient als Referenz- und Gegenelektrode.

Die Messungen erfolgten mit einem Multikanal-Galvanostat-Potentiostat MacPileII der Firma BioLogic Systems und mit einem Galvanostat LG-50 der Firma Bioanalytical Systems, Inc.

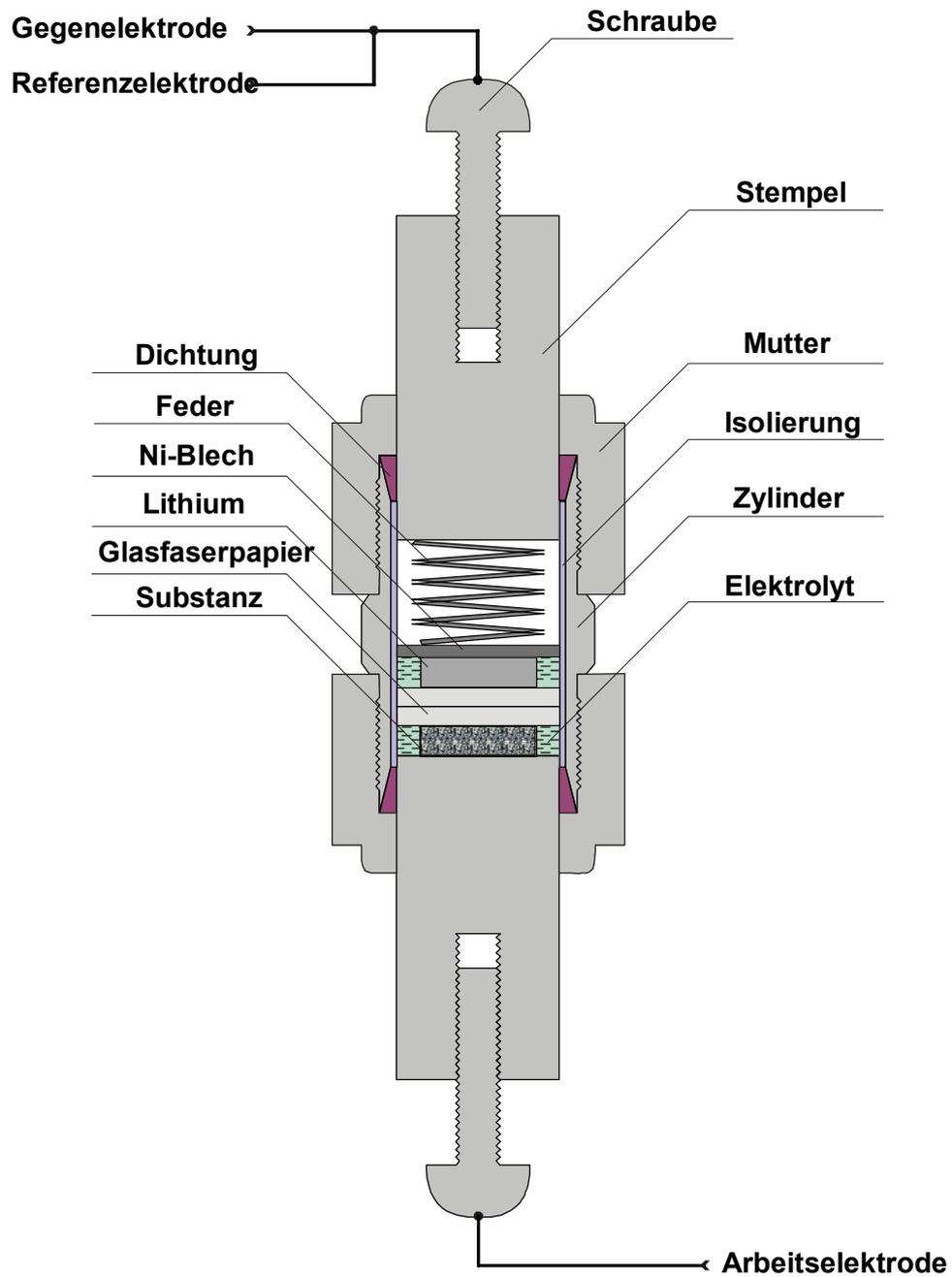


Abbildung 39: Aufbau der Messzelle für elektrochemische Ein- und Auslagerung von Lithium

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Verbindung Li_5ReN_4 synthetisiert und charakterisiert werden. Li_5ReN_4 kristallisiert isotyp zu $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ in der Raumgruppe Pmmn. Damit ordnet sich Li_5ReN_4 in die Reihe der Lithiumnitridometallate der Summenformel Li_xMN_4 mit $x = 7, 6, 5$; $M = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn}$ ein. Die Strukturen dieser Verbindungen sind alle als geordnete Li_2O -Variante zu beschreiben. Die Übergangsmetalle liegen, mit Ausnahme von Mangan, in ihren höchsten Oxidationsstufen vor.

Die Elemente der fünften Nebengruppe bilden Verbindungen der Summenformel Li_7MN_4 , die Raumgruppe ist $\text{Pa}\bar{3}$.

Die Elemente der sechsten Nebengruppe bilden Verbindungen der Zusammensetzung Li_6MN_4 in der Raumgruppe $\text{P}4_2/n\text{mc}$. Lithiumnitridomanganat hat die Summenformel Li_7MnN_4 und Lithiumnitridorhenat die Summenformel Li_5ReN_4 . Damit setzt sich die für die fünfte und sechste Nebengruppe begonnene Reihe in Li_5ReN_4 fort, so daß man sagen kann: Die Lithiumnitridometallate der fünften, sechsten und siebten Nebengruppe bilden Verbindungen, in denen die Übergangsmetalle in ihren höchsten Oxidationsstufen vorliegen. Die allgemeine Summenformel ist Li_xMN_4 , wobei gilt:

$x = 7$; fünfte Nebengruppe

$x = 6$; sechste Nebengruppe

$x = 5$; siebte Nebengruppe.

Li_7MnN_4 fällt aus der Reihe:

1. Mangan liegt nicht in der höchsten Oxidationsstufe vor, sondern in der Oxidationsstufe 5+.

Der Ionenradius von Mn^{7+} ist für tetraedrische Koordination zu klein. Der Ionenradius von Mn^{5+} ist mit $0,33 \text{ \AA}$ vergleichbar mit dem Radius von V^{5+} ($0,355 \text{ \AA}$).

-
2. Li_7MnN_4 kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{4}3\text{n}$ und nicht in $\text{Pa}\bar{3}$, wie die Elemente der fünften Nebengruppe mit der Summenformel Li_7MN_4 .

Hierfür können elektronische Gründe verantwortlich sein. Die Übergangsmetalle der hier beschriebenen Lithiumnitridomanganate haben mit Ausnahme von Mangan alle Edelgaskonfiguration. Die Manganverbindung ist dunkelgrau bis schwarz, die anderen Verbindungen sind farblos bis gelb.

Die elektrochemische Auslagerung von Lithium aus Li_7MnN_4 erfolgt in zwei Schritten, unter Erhalt der Ausgangsstruktur. Im ersten Schritt verringert sich das Volumen der Elementarzelle um 23 \AA^3 , im zweiten um 26 \AA^3 . Die Zusammensetzung nach dem zweiten Schritt ist $\text{Li}_{5,44}\text{MnN}_4$. Eine weitere wohl definierte elektrochemische Oxidation der Verbindung ist möglich. Bei diesem Prozeß kann nur Stickstoff oxidiert werden. Möglicherweise entstehen niedervalente Lithiumnitridomanganate wie z. B. $\text{Li}_2(\text{Li}_{0,27}\text{Mn}_{0,73})\text{N}$, $\text{Li}_{0,86}\text{Mn}_{1,14}\text{N}$, $\text{Li}_{0,66}\text{Mn}_{1,43}\text{N}$ oder gar Mangannitrid, wobei ein Teil des Stickstoffs oxidiert und gleichzeitig Mangan reduziert wird.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Verbindungen $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ vorgestellt. Von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ konnten zwei Modifikationen erhalten werden, die sich nur geringfügig unterscheiden. Die Anionenteilstruktur von $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ ist analog zu der von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ aufgebaut. Die Bismutatome bilden quadratische Antiprismen, die Stickstoffatome sitzen im Zentrum der Antiprismen. Es konnte zwar ein Vorschlag für die Atomlagen der Lithiumionen verfeinert werden, aber wahrscheinlich sind die Lithiumatome in $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ gut beweglich. Die Kristalle sind verzwillingt und täuschen tetragonale Symmetrie vor.

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ konnte aus Einkristalldaten aufgeklärt werden.

Die Struktur von $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ kann man mit Hilfe von Teilstrukturen beschreiben. Die Bismut-Teilstruktur besteht aus Schichten von gewellten Sechsringen in der a-b-Ebene. Die Stickstoffatome bilden Stränge aus eckenverknüpften Rauten, die parallel zur c-Achse verlaufen. Das Stickstoffatom, das zwei Rauten miteinander verknüpft, befindet

sich im Zentrum eines Bismut-Sechsrings. Die Lithiumatome sind über mehrere Gitterplätze fehlgeordnet.

Möglicherweise handelt es sich bei $\text{Li}_9\text{Bi}_2\text{N}$ und $\text{Li}_{15}\text{Bi}_2\text{N}_3$ um Lithiumionenleiter, was durch entsprechende Untersuchungen zu beweisen wäre. Hier bietet sich besonders die Lithium-NMR-Spektroskopie an.

7 Anhang

Tabelle 29: Ternäre, lithiumhaltige Nitride

Nr.	Verbindung	Struktur
1	LiBeN [47]	$\infty^2[\text{BeN}_{3/3}]$ - Schichten
2	LiMgN [11], [48]	Li ₂ O-Typ
3	LiCaN [49]	Abgeleitet vom CaF ₂ $\infty^1[\text{LiN}_{3/3}]$ - Bänder
4	LiSrN [50]	YCoC-Typ
5	Li ₄ SrN ₂ [49]	Abgeleitet von Li ₃ N
6	Li ₃ BN ₂ [51]	Isolierte, lineare [BN ₂] ³⁻ -Einheiten
7	Li ₃ AlN ₂ [52]	Li ₂ O-Typ
8	Li ₃ GaN ₂ [52]	Li ₂ O-Typ
9	Li ₂ (CN ₂) [53]	Isolierte, lineare [CN ₂] ²⁻ -Einheiten
10	Li ₅ SiN ₃ [13]	Li ₂ O-Typ
11	Li(Si ₂ N ₃) [54]	Abgeleitet vom Wurtzit
12	Li ₅ GeN ₃ [13]	Li ₂ O-Typ
13	Li ₇ PN ₄ [55]	Li ₂ O-Typ
14	LiPN ₂ [56]	Cristobalit
15	Li ₁₀ P ₄ N ₁₀ [57]	Isolierte [P ₄ N ₁₀] ¹⁰⁻ -Anionen
16	Li ₅ TiN ₃ [13]	Li ₂ O-Typ
17	Li ₂ ZrN ₂ [9]	Anti-La ₂ O ₃ -Typ $\infty^2[\text{ZrN}_{6/3}]$
18	Li ₂ HfN ₂ [8]	Anti-La ₂ O ₃ -Typ $\infty^2[\text{HfN}_{6/3}]$
19	Li ₇ VN ₄ [15]	Li ₂ O-Typ
20	Li ₇ NbN ₄ [16]	Li ₂ O-Typ
21	Li ₇ TaN ₄ [17]	Li ₂ O-Typ
22	Li ₄ TaN ₃ [14]	Li ₂ O-Typ
23	Li ₂ Ta ₃ N ₅ [58]	Abgeleitet vom Kochsalztyp
24	Li _{2-x} Ta _{2+x} N ₄ [59]	Abgeleitet vom Kochsalztyp
25	Li _{1-x} Ta _{3+x} N ₄ [59]	Aufgefüllter MoS ₂ -Typ
26	Li ₆ CrN ₄ [18]	Li ₂ O-Typ
27	Li ₁₅ Cr ₂ N ₉ [18]	Li ₂ O-Typ

28	Li_6MoN_4 [18]	Li_2O -Typ
29	LiMoN_2 [60]	$\infty^2[\text{MoN}_2]$ -Schichten
30	Li_6WN_4 [18]	Li_2O -Typ
31	LiWN_2 [61]	$\infty^2[\text{WN}_2]$ -Schichten
32	$\text{Li}_{0,84}\text{W}_{1,16}\text{N}_2$ [62]	Anti TiP-Typ
33	Li_7MnN_4 [19], [31]	Li_2O -Typ
34	$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{N}$ [63]	Antirutil-Typ
35	$\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ [64]	Li_3N -Typ
36	$\text{Li}_{24}[\text{MnN}_3]_3\text{N}_2$ [65]	Abgeleitet vom Li_2O -Typ, trigonale $[\text{MnN}_3]^{6-}$ -Einheiten
37	$\text{Li}_5[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]_3$ [31]	Abgeleitet von Li_3N
38	Li_5ReN_4 [66]	Li_2O -Typ
39	Li_3FeN_2 [5], [67]	Abgeleitet von $\text{CaF}_2 \infty^1[\text{FeN}_{4/2}]$ -Ketten
40	Li_4FeN_2 [12]	Abgeleitet von $\text{Li}_3\text{N} [\text{FeN}_2]$ -Hanteln
41	$\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$ [68]	Li_3N -Typ
42	$\text{Li}_{2,57}\text{Co}_{0,43}\text{N}$ [10]	Li_3N -Typ
43	LiNiN [69]	Abgeleitet von Li_3N
44	$\text{Li}_5[(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{N}]_3$ [70]	Abgeleitet von Li_3N
45	$\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,39}\text{N}$ [71]	Li_3N -Typ
46	LiZnN [11]	Li_2O -Typ

8. Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, *Chem. Technik* **1999** 51/2 (Nachdruck). Erstveröffentlichung: *Schwäbischer Merkur* Sommer **1903**.
- [2] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 241.
- [3] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, No10, 1755.
- [4] Abeggs Handbuch der Chemie II₁, **1908**, 134.
- [5] W. Frankenburger, L. Andrussow, F. Dürr, *Z. Elektrochem.* **1926**, 632.
- [6] R. Juza, K. Langer, K. Von Benda, *Angew. Chem.* **1968**, 80 10, 373.
- [7] J. Etourneau, J. Portier, F. Menil, *J. All. Compnd.* **1992**, 188, 1.
- [8] M. G. Barker, I. C. Alexander *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2166.
- [9] R. Niewa, H. Jacobs, H.M. Mayer, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 513.
- [10] W. Sachsze, R. Juza, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 259, 278.
- [11] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 1.
- [12] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 217.
- [13] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 48.
- [14] R. Niewa, D. A. Zharebtsov, H. Borrmann, R. Kniep *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2505.
- [15] R. Niewa, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - NCS* **2001**, 216, 5.
- [16] D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *Acta Cryst. C* **1992**, 48, 610.
- [17] C. Wachsmann, H. Jakobs, *J. Alloys Compd.* **1992**, 190, 113.
- [18] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45, 111.
- [19] R. Juza, E. Anschuetz, H. Puff, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 161.
- [20] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 151.
- [21] R. Niewa, D. Zharebtsov, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2202.
- [22] E. Christner, *Dissertation* Tübingen **1982**.
- [23] A. Altomare, M.C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori: "Extra: a Program for extracting Structure-Factor Amplitudes from Powder Diffraction Data" *J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 842.

A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli: "SIRPOW.92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data" *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.

[24] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Eds. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, **2000**, 118.

[25] R Hoppe, H. König, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 211.

[26] C. M. Nelson, G.E. Boyd, Wm. T Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 348.

[27] H. Luecken, *Magnetochemie*, Teubner Studienbücher Chemie **1999**.

[28] L. N. Mulay, E. A. Boudreaux, *Theory and Applications of Molecular Diamagnetism*, Wiley, New York **1976**.

[29] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie **1973**.

[30] J. H. Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, London **1932**.

[31] R. Niewa, F. R. Wagner, W. Schnelle, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5215.

[32] A. Ott, *Dissertation* Tübingen **1999**.

[33] M. Nishijima et al. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141/11*, 2966.

[34] S. Suzuki, T. Shodai, *Solid State Ionics* **1999**, *116*, 1.

[35] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 102.

[36] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 155.

[37] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 297.

[38] E. Zintl, G. Brauer, *Z. physikal. Chem. B.* **1937**, *37*, 323.

[39] H.J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Ströbner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1116.

[40] J. González-Platas, J. Rodríguez-Carvajal, Programme d'Actions Intégrées franco-espagnol «PICASSO 1999» Dossier N° 98186.

[41] C. G. Richter, W. Jeitschko, B. Künnen, M. H. Gerdes, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 400.

[42] R. Blachnik, H.A. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 115.

-
- [43] Th. Doert, E. Rönsch, F. Schnieders, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 89.
- [44] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 415.
- [45] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [46] H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 34.
- [47] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - NCS* **1996**, 211, 634.
- [48] O. Hochrein, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 257, 2172.
- [49] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1689.
- [50] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 204.
- [51] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 1.
- [52] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 13.
- [53] M. Somer, U. Herterich, J. Curda, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 182.
- [54] M Orth., W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1426.
- [55] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 101.
- [56] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 19.
- [57] W. Schnick, U. Berger, *Angewandte Chemie* **1991**, 103, 857.
- [58] T. Brokamp, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **1991**, 176, 47.
- [59] T. Brokamp, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 325.
- [60] S. H. Elder, L. H. Doerrer, F. J. DiSalvo, J. B. Parise, D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 928. *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 208.
- [61] P. S. Herle, M. S. Hegde, N. Y. Vasanthacharya, J. Gopalakrishnan, G. N. Subbanna, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 208.
- [62] S. Kaskel, D. Hohlwein, J. Strähle, *J. Solid State Chem.* **1998**, 138, 154.
- [63] R. Niewa, F. J. DiSalvo, D.-K. Yang, D. B. Zax, H. Luo, W. B. Yelon, *J. Alloys Compd.* **1998**, 266, 32.
- [64] J. Klatyk, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - NCS* **1999**, 214, 445.
- [65] R. Niewa, F. R. Wagner, W. Schnelle, O. Hochrein, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5215.

-
- [66] A. Chaushli, H. Jacobs, U. Weisser, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1909.
- [67] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 31.
- [68] J. Klatyk, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - NCS* **1999**, 214, 447.
- [69] M. G. Barker, A. J. Blake, P. P. Edwards, D. H. Gregory, T. A. Hamor, D. J. Siddons, S. E. Smith, *Chem. Comm.* **1999**, 1187.
- [70] J. Klatyk, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Kristallogr. - NCS* **1998**, 213, 31.
- [71] T. Asai, K. Nishida, S. Kawai, *Z. Naturforsch., Teil B* **1977**, 31, 1344.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1949**, 260, 278.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H.P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, J. Ihringer, S. Kemmler-Sack, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, M. E. Meier, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Prandl, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, H. D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller.