

Untersuchungen zur Hydridbildung von Zintl-Phasen der Erdalkalimetalle mit Aluminium, Gallium und Silicium

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades des

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III,
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften,
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

DIPL.-CHEM.

PATRICK WENDEROTH

Saarbrücken

2014

Tag des Kolloquiums:	04.07.2014
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Holger Kohlmann Prof. Dr. Guido Kickelbick
Vorsitz:	Prof. Dr. Michael Springborg
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. Bernd Morgenstern

*Meinem verstorbenen Onkel
Dr.-Ing. Klaus Wenderoth.*

*Erfahrung ist wie eine Laterne am Rücken –
sie beleuchtet nur das Stück des Weges,
das wir bereits hinter uns haben.*

(Konfuzius)

Die vorliegende Arbeit entstand von Juni 2010 bis Dezember 2013 am Institut für Anorganische Festkörperchemie der Universität des Saarlandes.

Danksagung

Ich möchte diese Seiten nutzen, um einigen Menschen, die mich zu dem gemacht haben, der ich bin und ohne die diese Arbeit vielleicht nie entstanden wäre, meinen Dank auszusprechen. Verzeiht bitte, wenn ich nicht jeden persönlich nennen kann – der Platz wäre nicht ausreichend.

Zunächst sei Herr Prof. Dr. Holger Kohlmann genannt. Ihm danke ich für die Überlassung des spannenden Themas im Umfeld eines hochaktuellen Forschungsgebietes sowie für seine Betreuung, seine nie nachlassende wissenschaftliche Begeisterung und damit verbundene Motivation und stete Motivierung anderer, seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft, für zahlreiche zwar teilweise anstrengende aber immer auch witzige Messaufenthalte in Grenoble und stets kurzweilige Hin- und Rückfahrten, aber auch für seine Ratschläge und nicht zuletzt seine Geduld und (gelegentliche?) Nachsicht mir gegenüber. Danke für deine angenehme und freundschaftliche Verkörperung eines „Doktorvaters“!

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, die finanzielle Unterstützung während und nach meiner Stipendiumszeit, sowie für das Überlassen des Arbeitsplatzes und die Diskussionsgelegenheiten im Frühstücksseminar.

Ebenso möchte ich der Landesgraduierföderung meinen Dank aussprechen. Ohne das gewährte Stipendium wäre diese Arbeit nicht oder zumindest nicht in dieser Form möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Niewa sei für die Möglichkeit, den Lichtbogenofen seines Instituts zu benutzen und seinen Mitarbeitern in Stuttgart für den freundlichen Empfang gedankt.

Dem Institut Laue-Langevin in Grenoble danke ich für das Zurverfügungstellen von Messzeit, die als Basis für diese Arbeit unerlässlich war, und ebenso den Betreuern des Instruments *D20*, hier vor allem M. Alain Daramsy und Herrn Dr. Thomas Hansen.

Allen aktuellen und ehemaligen Kolleg(inn)en aus den Arbeitsgruppen Kohlmann, Kickelbick und Beck bin ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, die guten Ideen und Umsetzungen aus der (Elektro-)Werkstatt und auch für die langjährige „BespäÙung“ in privatem Rahmen sehr dankbar. Die gemeinsame Zeit mit euch – am Lehrstuhl, in Praktika, in Grenoble, auf Tagungen... – hat sehr viel Spaß gemacht!

Ebenso danke ich Marc Widenmeyer aus der Arbeitsgruppe Niewa für angenehme und lustige Aufenthalte in Grenoble und die Zeit, die er sich für meine Betreuung in Stuttgart genommen hat.

Danke auch an die „Kurzlebigen“ der AG Kohlmann, die ich (mit)betreuen und mit (vielleicht guten?) Ratschlägen bereichern durfte: Jonas Becker, Kevin Belener, Ramona Hahn, Kai Huwig und Viktor Wolf.

Allen meinen Freunden bin ich für ungezählte schöne Erlebnisse, ihre Unterstützung, Aufmunterung und Ablenkung tief verbunden. Danke, dass ihr mich so oft ertragen, beschäftigt und Zeit mit mir verbracht habt und Teil meines Lebens wart und seid! Das gilt ganz besonders für Michael („Pizza oder Chinese?“), Annika und Ulf („Was gibt’s heute nach dem Tee?“), Olli und Jörg („Morgen Männer!“) und die langjährigen „Synchrongriller“.

Den fleißigen Korrekturlesern, allen voran meiner Mutter, danke ich für ihre Zeit und die kritischen und konstruktiven Anmerkungen, mit denen diese Arbeit aufgewertet werden konnte. Alle Fehler, die sich im nun vorliegenden Text befinden, sind in mühevoller Kleinarbeit für die nach Herausforderungen suchende Leserschaft eingebaut worden.

Nicht zuletzt bin ich meinen Eltern und Großeltern für die fortwährende und bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen, das in mich gesetzte Vertrauen und den Glauben an mich zutiefst dankbar.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Hydridbildung von Zintl-Phasen einiger Erdalkalimetalle (Calcium, Strontium, Barium) sowie Europium und Ytterbium mit den elektronegativeren Bindungspartnern Aluminium, Gallium und Silicium. Der Fokus lag dabei auf der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung, sowie (*in situ*-)Neutronenbeugung und der damit verbundenen Möglichkeit, Reaktionswege aufzuklären.

Hiervon wurde bei CaSi und SrGa_2 Gebrauch gemacht, die *ex situ* bereits gut charakterisiert sind. Für das Gallid wurde eine direkte Hydridbildung ohne Zwischenstufen festgestellt. Beim Silicid konnte dagegen ein Intermediat beobachtet werden, dessen Bildung reversibel ist und das nur unter Wasserstoffdruck stabil ist. Für das Intermediat wurde ein vorläufiges Strukturmodell ($Pnma$, $a = 10,998(2) \text{ \AA}$, $b = 3,8897(6) \text{ \AA}$, $c = 13,527(3) \text{ \AA}$) gefunden, das Ähnlichkeiten zum bekannten CaSiD_x ($x \approx 1,0 - 1,3$) aufweist, jedoch nur etwa ein Drittel des Wasserstoffgehalts besitzt. Die anschließende weitere Aufnahme von Wasserstoff erfolgt in gewissen Grenzen kontinuierlich.

Ex situ-Untersuchungen an den Verbindungen EuGa_2 und YbGa_2 zeigten im Gegensatz zu den strukturell verwandten Verbindungen SrGa_2 und SrAl_2 keinerlei Bestreben für eine Hydridbildung. Die Strukturmodelle von YbGa_6 (Pu Ga_6 -Typ), sowie die der Hydride und Deuteride von SrSi , BaSi und EuSi (ähnlich dem CaSiD_x -Typ) konnten verbessert und zum Teil um Wasserstoffpositionen ergänzt werden.

Abstract

In this work the hydride formation of Zintl-phases of alkaline earth metals (calcium, strontium, barium) as well as europium and ytterbium with the more electronegative partners aluminium, gallium and silicon are investigated. It is focused on the structural characterization by the use of x-ray powder diffraction and (*in situ*) neutron powder diffraction (NPD), enabling the identification of reaction pathways.

In situ-NPD was used for the well-known compounds CaSi and SrGa₂. For the gallide no extra steps in the hydride formation were found. In contrast, the silicide seems to form an intermediate phase in a reversible process. This intermediate is only stable under hydrogen pressure. A preliminary structure model (*Pnma*, $a = 10,998(2) \text{ \AA}$, $b = 3,8897(6) \text{ \AA}$, $c = 13,527(3) \text{ \AA}$) has been found that shows similarity to the already known CaSiD_{*x*} phase ($x \approx 1,0 - 1,3$) but has only about one third of the hydrogen content. The compound then takes up hydrogen nearly continuously to form the already known phase.

Ex situ investigations on EuGa₂ and YbGa₂ show (contrary to the structural related compounds SrGa₂ and SrAl₂) no hydride formation. The structure models for YbGa₆ (PuGa₆ structure type) and both the hydrides and deuterides of SrSi, BaSi and EuSi (similar to the CaSiD_{*x*} structure type) were improved and updated concerning the hydrogen positions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zintl-Phasen und Wasserstoff als Energieträger	1
1.2	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	5
2	Theoretischer Teil	7
2.1	Zintl-Phasen	7
2.1.1	Das Zintl-Klemm-Konzept	7
2.1.2	Eigenschaften	9
2.1.3	Strukturen	9
2.1.3.1	NaTl	9
2.1.3.2	CaSi ₂	10
2.1.3.3	Ca ₂ Si	11
2.1.3.4	Ba ₃ Si ₄	11
2.2	Hydride von Zintl-Phasen – Modellsysteme	12
2.2.1	Zintl-Phasen-Hydride	12
2.2.2	Polyanionische Hydride	14
2.3	Gallide des Typs MGa ₂ (M = Eu, Sr, Yb)	16
2.3.1	Strukturelle Betrachtungen	17
2.3.2	Das Phasensystem Strontium – Gallium	18
2.3.3	Das Phasensystem Europium – Gallium	19
2.3.4	Das Phasensystem Ytterbium – Gallium	20
2.4	Silicide des Typs MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu)	22
2.4.1	Der CrB-Strukturtyp	22
2.4.2	CaSi – CaSiH _x (x = 1, 0 – 1, 3)	23

2.4.3	Übrige Metalle (Sr, Ba, Eu)	25
2.4.4	Das Phasensystem Calcium – Silicium	26
2.4.5	Das Phasensystem Strontium – Silicium	27
2.4.6	Das Phasensystem Barium – Silicium	28
2.4.7	Das Phasensystem Europium – Silicium	29
3	Experimenteller Teil	31
3.1	Synthesevorschriften	31
3.1.1	Allgemeines	31
3.1.2	Synthese der Zintl-Phasen	31
3.1.2.1	Synthese in Metallampullen	31
3.1.2.2	Synthese im Lichtbogenofen	32
3.1.3	Synthese der Hydride	33
3.2	Verwendete Geräte und Methoden	33
3.2.1	Handschuhkasten	33
3.2.2	Lichtbogenofen	33
3.2.3	Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIG)	34
3.2.4	Autoklav	35
3.2.5	Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC)	35
3.2.6	Röntgenpulverdiffraktometrie	36
3.2.6.1	X’Pert Pro	37
3.2.6.2	D8 Advance	37
3.2.7	Neutronenpulverdiffraktometrie	38
3.3	Verwendete Materialien	42
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Hydrierungsversuche von LnGa_2 (Ln = Eu, Yb)	43
4.1.1	EuGa_2	43
4.1.2	YbGa_2	45
4.1.2.1	DSC-Experimente	45
4.1.2.2	<i>In situ</i> -Neutronenbeugung	47
4.1.2.3	Struktur von YbGa_6	49

4.1.3	Zusammenfassung	54
4.2	Hydrierung von SrGa ₂	55
4.2.1	Vorversuche	55
4.2.1.1	Hochdruck-DSC	55
4.2.1.2	Autoklav	57
4.2.2	<i>In situ</i> -Neutronenbeugung	58
4.3	Untersuchung von SrAl ₂ und SrAl ₂ H ₂	64
4.3.1	Synthese von SrAl ₂	64
4.3.2	Synthese von SrAl ₂ H ₂	66
4.3.3	Vergleich mit SrGa ₂	68
4.4	Hydrierung der Silicide MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu)	68
4.4.1	Vorbemerkungen	68
4.4.2	Strukturaufklärungen	69
4.4.2.1	SrSiH _x	70
4.4.2.2	BaSiH _x	76
4.4.2.3	EuSiH _x	81
4.4.2.4	Diskussion der ermittelten Strukturen	85
4.4.3	<i>In situ</i> -Untersuchung der Bildung von CaSiH _x	95
4.4.3.1	Charakterisierung des Edukts	95
4.4.3.2	Übersicht über die <i>in situ</i> -Messung	98
4.4.3.3	Reversibler Zwischenschritt der Hydrierung	100
4.4.3.4	Bildung des Deuterids CaSiD _{1+x}	113
4.5	Abschließende Diskussion	118
 5 Zusammenfassung und Ausblick		120
 Abbildungsverzeichnis		122
 Tabellenverzeichnis		125
 Literaturverzeichnis		127

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Zintl-Phasen und Wasserstoff als Energieträger

Vor dem Hintergrund knapper werdender Erdölreserven ist die Suche nach alternativen Energieträgern, insbesondere für mobile Anwendungen und dort besonders den Personen- und Lastkraftverkehr von großer Bedeutung. Wasserstoff als leichtes Element, das einen hohen chemischen Energiegehalt besitzt ($39,4 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ gegenüber $13,1 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei flüssigen Kohlenwasserstoffen),^[1] ist eine viel diskutierte Alternative zu den „klassischen“ fossilen Energieträgern wie Erdöl oder -gas. Dies liegt neben der praktisch unbegrenzten Verfügbarkeit und Zugänglichkeit von Wasserstoffverbindungen (wie zum Beispiel im einfachsten und günstigsten Fall Wasser selbst) auch an der Tatsache, dass als Verbrennungsprodukt wiederum ausschließlich Wasser entsteht. Nachteilig ist jedoch, dass Wasserstoff *per se* nur ein sekundärer Energieträger ist, also erst aus chemischen Verbindungen isoliert werden muss. Dies bedeutet wiederum, dass bei Planung und Aufbau einer industriell und technisch genutzten Wasserstoffwirtschaft auch die Erzeugung des Hauptenergieträgers (zum Beispiel durch solarzellengestützte Elektrolyse von Wasser) zu berücksichtigen ist.

Bisher besteht jedoch ein Mangel an technisch beziehungsweise im Alltag nutzbaren Möglichkeiten, den Energieträger in brauchbarer Form zu speichern. Hierbei sind vor allem die technischen Anforderungen wie Gewichts- und Volumeneffizienz, die zum Starten von

Fahrzeugen oder Maschinen benötigte Anlasszeit und schließlich auch die Auftankzeit wichtige Kriterien, die für die Entwicklung von Speichermöglichkeiten berücksichtigt werden müssen. Konkret bedeutet dies, dass nicht nur die Freisetzung des Wasserstoffs, sondern auch die Wiederbefüllung der Speicher sowie unter anderem die hierzu notwendigen Temperaturen beachtet werden müssen.^[2] Die Speicherung des Brennstoffs ist prinzipiell auf physikalischem oder chemischem Wege möglich.^[1, 3] Im Folgenden sollen einige Möglichkeiten kurz beschrieben werden.

Physikalische Speichermöglichkeiten:

Zu den klassischen physikalischen Methoden zählen die Verwendung von Drucktanks (Gasflaschen), die Verflüssigung des Gases sowie die (Tiefemperatur-)Adsorption. Da insbesondere bei den erstgenannten Möglichkeiten reiner Wasserstoff gespeichert wird, ist die Gewichtseffizienz des Tankinhaltes naturgemäß optimal. Bezieht man jedoch die notwendigen Ummantelungen mit ein, kann sich dies allerdings schnell ändern.^[1, 2, 3, 4]

- Da das in Fahrzeugen zur Verfügung stehende Volumen in der Regel begrenzt ist, sind bei der Druckgasspeicherung mit etwa 350 bis 700 bar (sehr) hohe Drücke notwendig, um praktikable Mengen Wasserstoff mitzuführen. Gegenüber herkömmlichen Stahlsystemen kann zwar mit modernen Kohlefaserverbundwerkstoffen ein deutlicher Gewichtsvorteil (Gewicht etwa 135 gegenüber 600 kg bei einer Speichermenge von 4,2 kg H₂ bei 700 bar) erhalten werden; allerdings ist das – im Vergleich zu normalen Benzintanks – immer noch recht hohe Gewicht des Tanksystems nicht zuletzt der Tatsache geschuldet, dass aufgrund des begrenzten Platzes in Fahrzeugen in aller Regel nicht die für hohen Druck stabilste Tankform einer Kugel realisiert werden kann, sondern auf zylindrische Varianten zurückgegriffen und daher für die gleiche Stabilität mehr Material eingesetzt werden muss. Dank der kurzen Wiederbefüllzeit von etwa 3 Minuten und der technischen Beherrschbarkeit, dient dieses System zur Zeit jedoch als Referenz für andere Möglichkeiten.^[2]
- Die Speicherung von flüssigem Wasserstoff hat zwar auf den ersten Blick den Vorteil, dass der Energiegehalt pro Volumen bei deutlich geringerem Druck drastisch höher ist als bei gasförmigem Wasserstoff. Problematisch ist jedoch, dass die Tempera-

tur des flüssigen Wasserstoffs bei -253 °C liegt. Da diese in mobilen Einsatzbereichen trotz guter Isolierungen nicht dauerhaft aufrecht erhalten werden kann, ist mit ständigen Verdampfungsverlusten zu rechnen. Das betrifft auch den Auftankvorgang, bei dem ebenfalls sämtliche Leitungen zunächst gekühlt werden müssen. Bezieht man außerdem die zur Verflüssigung überhaupt erst notwendige Energie mit ein, stellt sich heraus, dass diese Methode insgesamt nicht wirtschaftlich ist.^[2]

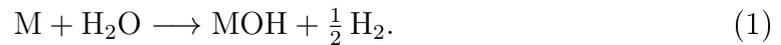
- Die Tieftemperaturadsorption benötigt ebenfalls sehr niedrige Temperaturen von etwa -196 °C . Die Rentabilität steht und fällt hier mit den zur Adsorption verwendeten Materialien, wobei die Kapazität mindestens 10 Gew.-% bei 20 bis 30 bar betragen sollte, um wirtschaftlich arbeiten zu können. Erste vielversprechende Schritte sind auf diesem Gebiet bereits getan, weshalb hier in Zukunft möglicherweise gute Alternativen zur Druckgasspeicherung gefunden werden können.^[2] Beispiele für Adsorbentien sind Kohlenstoffnanoröhren oder metallorganische Netzwerke (*metal organic frameworks*, MOFs), welche in letzter Zeit stark in den Fokus der Forschung gerückt sind.^[3, 4]

Chemische Speichermöglichkeiten:

Zur chemischen Speicherung ist grundsätzlich jede Verbindung geeignet, die Wasserstoff enthält. Da jedoch die Bedingungen (Druck, Temperatur), unter denen dieser freigesetzt und wieder gebunden wird, mitunter sehr drastisch sind, scheiden für praktische Anwendungen einige Möglichkeiten aus. Insbesondere die Wiederaufnahme ist ein generelles Problem, weil die zur Umkehrung der Reaktion notwendigen Bedingungen nicht vor Ort (zum Beispiel in einem Fahrzeug) umgesetzt werden können und somit zusätzliche Transportkosten zu Wiederaufbereitungsanlagen entstehen. Je nach System müssen außerdem die entstandenen Produkte aus den Fahrzeugen entfernt werden, was ein aufwändiges Design der Speichereinheiten voraussetzen kann.^[2] Aufgrund der Vielfalt der grundsätzlich zur Verfügung stehenden Systeme sollen nur einige ausgewählte Beispiele beschrieben werden:

- Eine indirekte Methode ist die Verwendung von Metallen mit einem negativen Standardpotential, die unter Reduktion Wasserstoff aus Wasser freisetzen, wobei sie

selbst Oxide oder Hydroxide bilden.^[1] Beispielsweise läuft bei Verwendung von Alkalimetallen die folgende Reaktion ab:



- Effektiver ist dagegen die Verwendung von Metallhydriden, die zusätzlich noch den hydridisch gebundenen Wasserstoff freisetzen. Hierfür kommt beispielsweise eine Lösung von Natriumborhydrid in Natronlauge in Frage. Bei Kontakt mit einem Rutheniumkatalysator läuft folgende Reaktion ab:



Probleme liegen bei solchen Reaktionen unter anderem in der Tatsache, dass sich aus Feststoffen neue Feststoffe bilden und aus diesem Grund die Entstehung von Krusten kontrolliert oder – besser noch – vollständig vermieden werden muss. Daneben ist – wie bereits erwähnt – eine Aufarbeitung nötig, die einen hohen Aufwand erfordert und nicht vor Ort durchgeführt werden kann.^[2] Weiterhin werden Mischsysteme, zum Beispiel aus LiBH_4 und MgH_2 diskutiert, wobei das Magnesiumhydrid das Boranat destabilisiert, wodurch die Zersetzungstemperatur herabgesetzt wird.^[4]

- Möchte man den Wasserstoff nicht chemisch freisetzen, sondern beispielsweise über Temperatur und Druck die Menge kontrollieren, sind diejenigen Metallhydride von Interesse, die klassischerweise als „metallische Hydride“ bezeichnet werden. Bei diesen Verbindungen ist der Wasserstoff üblicherweise in Lücken in der Struktur eingelagert, wodurch eine variable Stöchiometrie erhalten werden kann. Problematisch ist bei diesen Materialien die Tatsache, dass es sich häufig um Übergangsmetalle beziehungsweise deren Verbindungen handelt. Dies ist neben hohen Kosten und mitunter problematischer Toxizität auch mit hohen Atomgewichten der beteiligten Elemente und daher relativ schlechter Gewichtseffizienz verbunden. Typische Metalle und intermetallische Verbindungen, die metallische Hydride bilden, sind beispielsweise Palladium, LaNi_5 oder verschiedene AX_2 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mg}$; $\text{X} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Wegen der erwähnten schlechten Gewichtseffizienz ist eine Anwendung in der Fahrzeugindustrie eher ungünstig. Jedoch sind solche Verbindungen auf U-Booten der deutschen Marine, die mit Brennstoffzellen betrieben werden,

bereits im Einsatz, da hier ohnehin ein hohes Gewicht für den Tauchballast erforderlich ist.^[2]

Eine besondere Klasse der intermetallischen Verbindungen sind die sogenannten Zintl-Phasen, die bei der Hydrierung typischerweise zu zwei unterschiedlichen Gruppen von Produkten führen, die in Kapitel 2.2 näher vorgestellt werden. Einige dieser Verbindungen, wie zum Beispiel $\text{CaSiH}_{1,0-1,3}$ sind in der Lage, Wasserstoff in variablem Anteil sowohl einzulagern als auch wieder abzugeben, womit sie – wie auch die anderen bereits beschriebenen Verbindungen – als Wasserstoffspeichermaterialien oder zumindest als Modellverbindungen für solche in Frage kommen.^[5] Der Vorteil gegenüber übergangsmetallhaltigen Verbindungen liegt in einer besseren Verfügbarkeit und im geringeren Gewicht der Elemente, wodurch prinzipiell eine bessere Kosten- und Gewichtseffizienz erreicht werden kann.

1.2 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

In dieser Arbeit sollen Bildungsmechanismen und Reaktionspfade bei der Umsetzung von Wasserstoff mit verschiedenen Zintl-Phasen untersucht und nach Möglichkeit aufgeklärt werden. Wenn während der Reaktionen Intermediate auftreten, sollen diese im Idealfall identifiziert werden, um Aussagen über den Reaktionsverlauf aufstellen zu können.

Eine solche Untersuchung von Reaktionswegen ist in der organischen Chemie bereits seit langem üblich, in der Anorganik und hier speziell der Festkörperchemie wurde dagegen bisher nur wenig darauf geachtet. Wie jedoch das Beispiel der organischen Chemie zeigt, ist die Kenntnis solcher Reaktionsmechanismen enorm hilfreich, um gezielte Synthesen zu planen und auch Vorhersagen für bisher unbekannte Systeme treffen zu können. Durch Vergleich der gewonnenen Informationen für verschiedene Verbindungen, kann man Zusammenhänge erkennen, die anschließend wiederum auf neue Systeme anwendbar sind.

Erste Hinweise, ob eine Reaktion überhaupt und – wenn ja – in einer oder mehreren Stufen abläuft, können mit der Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) erhalten werden. Hydrierungen verlaufen in der Regel exotherm und irreversibel,^[6] so dass stattfindende Reaktionen und auch die benötigten Bedingungen (Temperatur, Druck) durch einfache

Messungen gefunden werden können. Die Edukte und Produkte der Umsetzungen werden mittels Röntgenpulverbeugung charakterisiert und soweit möglich identifiziert.

Um kurzzeitig auftretende Intermediate und den Verlauf von Reaktionen zu beobachten, muss auf sogenannte *in situ*-Methoden zurückgegriffen werden, mit denen beispielsweise temperatur- und/oder druckabhängige Messungen durchgeführt werden können. Die DSC ist zwar eine solche Methode, sie eignet sich jedoch nicht zur Identifizierung von Verbindungen. Daher wird zu diesem Zweck auf die in der Arbeitsgruppe Kohlmann vorhandene Expertise in Neutronenpulverbeugung zurückgegriffen. Diese Methode hat für die Analyse von Hydriden (und daher auch für diese Arbeit) den weiteren Vorteil, dass damit Wasserstoff in den Verbindungen beobachtet und nach Möglichkeit auch dessen Positionen in den Strukturen festgestellt werden können. Dies ist mit der im Labor sonst üblichen Methode der Röntgenbeugung nicht möglich, da der Streufaktor der Atome hierbei proportional mit der Elektronenanzahl steigt. Weil Wasserstoff jedoch nur ein Elektron besitzt, ist er folglich in Röntgenbeugungsexperimenten praktisch „unsichtbar“, das heißt, der Kontrast gegenüber schwereren Elementen ist sehr gering. Im Falle der Neutronenbeugung sind die Streufaktoren dagegen nicht mit der Ordnungszahl korreliert, wodurch die Beobachtung aller Elemente mehr oder weniger gleich gut möglich ist.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

2.1 Zintl-Phasen

2.1.1 Das Zintl-Klemm-Konzept

Der Grund für das Ausbilden chemischer Bindungen liegt im Bestreben der Elemente, die sogenannte Edelgaskonfiguration, das heißt 8 Valenzelektronen zu erhalten (Oktettregel). Nichtmetallische Elemente erfüllen die Oktettregel durch das Ausbilden von Bindungen zu Atomen des gleichen Elements, wodurch die typischen Elementstrukturen zustande kommen. Wie viele solcher Bindungen sie eingehen, kann durch die $(8 - N)$ -Regel berechnet werden, wobei N die Nummer der entsprechenden Hauptgruppe ist. So ergeben sich beispielsweise für die Halogene (7. Hauptgruppe) die bekannten Hantelstrukturen mit jeweils einer Halogen-Halogen-Bindung oder für Schwefel (6. Hauptgruppe) 8-Ringe, in denen jedes Atom Bindungen zu zwei weiteren Atomen besitzt.^[7]

Zusammenhänge zwischen den Valenzen der beteiligten Elemente und den jeweils gebildeten Strukturen wurden bereits in den 1950er Jahren von E. Mooser und W. B. Pearson untersucht.^[8, 9] Sie können für binäre Verbindungen durch die verallgemeinerte $(8 - N)$ -Regel (Gleichung 3) beschrieben werden:^[10]

$$b(\text{XX}) = 8 - \text{VEK}(\text{X}) + \frac{m}{x} [b(\text{MM}) + E] \quad (3)$$

Es wird vorausgesetzt, dass es sich bei X um ein elektronegatives Element handelt, das

durch die Aufnahme von Elektronen die Edelgaskonfiguration erhalten will, was für die schweren Elemente der Gruppe 13 sowie für die Elemente der Gruppen 14 bis 17 gilt. Weiterhin sollen diese Elektronen von einem elektropositiven Element (Metall) M zur Verfügung gestellt werden.^[10]

Dann beschreibt $b(\text{XX})$ die Zahl der Bindungen zwischen den Anionen, $b(\text{MM})$ die Zahl der Bindungen zwischen den Metallen, E die Zahl der Elektronen, die sich in nichtbindenden Elektronenpaaren der Metalle befinden, x und m die Zahl der Anionen beziehungsweise Metalle und $\text{VEK}(\text{X})$ die Valenzelektronenkonzentration pro Anion. Diese ist nach Gleichung 4 gegeben durch die Zahl aller Valenzelektronen (also der elektropositiven Elemente M und der Anionen X) geteilt durch die Zahl der Anionen:

$$\text{VEK}(\text{X}) = \frac{m \cdot e(\text{M}) + x \cdot e(\text{X})}{x} \quad (4)$$

Der Wert der VEK kann auf einfache Weise dazu dienen, Verbindungen einer von drei möglichen Klassen zuzuordnen. Hierbei kommen folgende Möglichkeiten in Frage:^[10]

$$\begin{array}{ll} \text{VEK}(\text{X}) < 8 & \text{polyanionisch} \\ \text{VEK}(\text{X}) = 8 & \text{einfach} \\ \text{VEK}(\text{X}) > 8 & \text{polykationisch} \end{array}$$

Da die Metalle ihre Valenzelektronen in vielen Fällen vollständig an die Anionen abgeben und daher weder Bindungen zwischen den Metallen ($b(\text{MM}) = 0$) noch nichtbindende Elektronenpaare ($E = 0$) vorhanden sind, vereinfacht sich Gleichung 3 zur folgenden Gleichung:

$$b(\text{XX}) = 8 - \text{VEK}(\text{X}) \quad (5)$$

Diese entspricht wiederum der $(8 - N)$ -Regel, die in diesem Fall jedoch nur für den anionischen Teil der Verbindung gilt. Daraus ergibt sich, dass die anionische Komponente in der Regel solche Teilstrukturen bildet, die den Strukturen der Elemente mit gleicher (Valenz-)Elektronenzahl entsprechen. Da diese häufig polymere Einheiten (zum Beispiel Hanteln bei den Halogenen, Ketten oder Ringe bei Schwefel, Netzwerke bei Phosphor oder Kohlenstoff) enthalten, spricht man auch von polyanionischen Verbindungen.

Bereits 1939 wurde von Eduard Zintl die Verbindung NaTl dergestalt beschrieben, dass das formal vorliegende Tl^- -Ion, das iso(valenz)elektronisch zu Kohlenstoff ist, ein

diamantartiges Netzwerk bildet. Auch für andere Verbindungen beobachtete er solche Analogien.^[11] Aufgegriffen und erweitert wurde diese Betrachtung im Jahre 1958 von Wilhelm Klemm.^[12] Heute sind diese strukturellen Betrachtungen als „Zintl-Klemm-Konzept“ bekannt und die polyanionischen Verbindungen werden als „Zintl-Phasen“ bezeichnet.^[13, 14]

2.1.2 Eigenschaften

Zintl-Phasen sind, wie bereits beschrieben, polyanionische intermetallische Verbindungen, die in großer Zahl von Alkali- und Erdalkalimetallen mit nahezu allen Elementen der Gruppen 13 bis 17 gebildet werden. Ihre Eigenschaften liegen zwischen Metallen und Halbmetallen.^[13, 15] So besitzen die Zintl-Phasen zwar einen metallischen Glanz, sind jedoch in der Regel nicht duktil, wie man es für Metalle erwarten würde, sondern häufig spröde wie viele Halbmetalle (zum Beispiel Silicium oder Germanium), deren elektrische Eigenschaften sie auch teilen.^[10] Sie zeichnen sich durch stark heteropolare Bindungen aus, was auch der Grund dafür ist, dass man die Strukturen in der Regel durch ionische Formulierung der Bindungen beschreiben kann.^[7] Die Folgen der stark lokalisierten Elektronen und gerichteten Bindungen sind die meist nicht vorhandene elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beziehungsweise das Halbleiter-Verhalten.

2.1.3 Strukturen

Im Folgenden sollen die Strukturen von vier Zintl-Phasen kurz vorgestellt werden, um die Bindungssituationen der elektronegativeren Komponente und das Prinzip der Polyanionen zu verdeutlichen.

2.1.3.1 NaTl

Die Struktur von Natriumthallid wurde – wie schon erwähnt – bereits von Eduard Zintl selbst beschrieben.^[11] Sie ist in Abbildung 1 dargestellt. Das diamantartige Netzwerk der formal vorhandenen Tl^- -Ionen ist eingezeichnet. Diese können bezüglich der Valenz-

elektronen analog dem in der benachbarten Gruppe 14 stehenden Kohlenstoff behandelt werden, wonach die Ausbildung von vier Bindungen zu erwarten ist. Jedes Thalliumatom besitzt vier äquidistante Nachbarn, zu denen es Bindungen eingehen kann, wodurch sich das prägnante Strukturmotiv ergibt. In den Lücken des Netzwerks sitzen die Natrium-atome, die – für sich betrachtet – ebenfalls analog den Atomen in der Diamantzelle angeordnet sind.

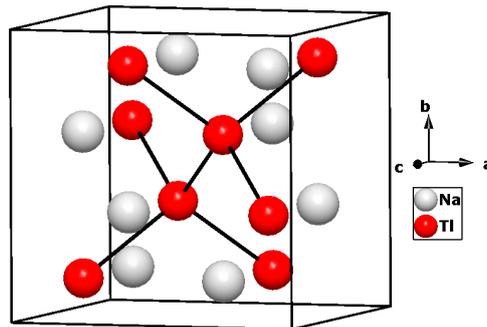


Abbildung 1: Abbildung der Elementarzelle von NaTl mit eingezeichnetem diamant-artigem Netzwerk der Thalliumatome.

2.1.3.2 CaSi₂

In der Verbindung CaSi₂ liegen formal betrachtet Si⁻-Ionen vor, die isovalenzelektronisch zu elementarem Arsen sind. Dieses kommt in verschiedenen Modifikationen vor, wobei sich das graue Arsen durch Schichten von gewellten Sechsringen auszeichnet, die durch das Ausbilden von drei Bindungen pro Atom gekennzeichnet sind. Analoge Schichten sind ebenfalls in der Struktur von CaSi₂ zu sehen (Abbildung 2).

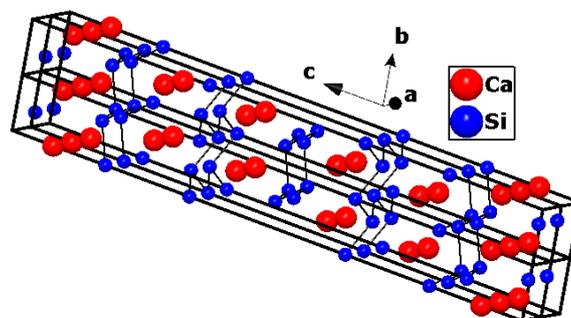


Abbildung 2: Abbildung der Elementarzelle von CaSi₂. Zu erkennen sind die gewellten Schichten der Siliciumatome.

2.1.3.3 Ca_2Si

Ca_2Si dagegen zeigt kein „klassisches“ polyanionisches Motiv, jedoch ist die Struktur mit dem Konzept gut zu erklären. Die Siliciumatome besitzen hier in der Oxidationsstufe $-IV$ insgesamt acht Valenzelektronen und damit Edelgaskonfiguration. Folglich ist das Bestreben nach der Ausbildung von Bindungen zu Atomen des gleichen Elementes nicht vorhanden, weswegen in der Struktur, die in Abbildung 3 dargestellt ist, alle Siliciumatome isoliert zu finden sind.

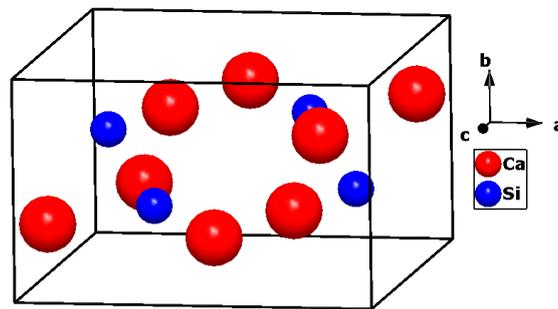


Abbildung 3: Abbildung der Elementarzelle von Ca_2Si mit den isolierten Siliciumatomen.

2.1.3.4 Ba_3Si_4

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Verbindungen besitzen die Siliciumatome in Ba_3Si_4 eine gebrochene Formalladung von $-\frac{3}{2}$, was mit den klassischen Beschreibungen nicht vereinbar ist. Bei näherer Betrachtung der Si_4^{6-} -Einheiten (Abbildung 4) stellt man jedoch fest, dass diese aus je zwei Siliciumatomen mit zwei Bindungen beziehungsweise mit drei Bindungen aufgebaut sind. Dies ist wiederum mit dem Vorliegen von zwei Atomen in der Oxidationsstufe $-II$ (Pseudochalkogen, erwartungsgemäß zwei Bindungen) und den beiden anderen in der Stufe $-I$ (Pseudopnictogen, erwartungsgemäß drei Bindungen) erklärbar. Auf diese Weise werden charakteristische Baueinheiten gebildet, die man als Tetraeder beschreiben kann, denen eine Kante fehlt und deren dadurch entstandene freie Enden auseinander geklappt sind.

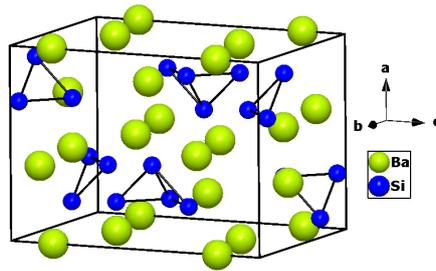


Abbildung 4: Abbildung der Elementarzelle von Ba_3Si_4 mit den charakteristischen Si_4^{6-} -Baueinheiten.

2.2 Hydride von Zintl-Phasen – Modellsysteme

Zur Hydrierung der Zintl-Phasen gibt es in neuerer Zeit einige Untersuchungen. Nach Häussermann^[16] gibt es zwei Unterarten der Hydride von Zintl-Phasen: *Zintl-Phasen-Hydride* und *polyanionische Hydride*. Beide Typen sollen in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet werden.

2.2.1 Zintl-Phasen-Hydride

Bei diesem Hydrid-Typ wird Wasserstoff als H^- -Ion in Zwischengitterplätze der Struktur eingebaut. Dabei wirkt Wasserstoff auf vorhandene Polyanionen im Sinne eines Oxidationsmittels, wird also von der Zintl-Phase (genauer gesagt vom Polyanion) reduziert. Da die Polyanionen hierzu Elektronen auf den Wasserstoff übertragen müssen, verringert sich gemäß Gleichung 4 ihre Valenzelektronenkonzentration mit jedem eingelagerten Wasserstoffatom. In der Folge ergibt sich, dass die Zahl der Bindungen, das heißt die Vernetzung des Polyanions zunehmen muss.

Ein für die vorliegende Arbeit wichtiges Modellsystem dieses Typs ist das System $\text{CaSi} - \text{CaSiH}_x$ ($x = 1, 0 - 1, 3$).^[5] Der strukturelle Zusammenhang zwischen der hydridischen und der wasserstofffreien Phase ist in Abbildung 5 verdeutlicht.

Für CaSi kann man nach den üblichen Valenzregeln die formalen Oxidationsstufen +II beziehungsweise –II annehmen, was bedeutet, dass formal Ca^{2+} - und Si^{2-} -Ionen vorliegen. Damit kann Silicium aufgrund seiner Valenzelektronen als Pseudo-Schwefel ($\psi\text{-S}$) betrach-

tet werden, weswegen man zwei Bindungen pro Siliciumatom erwartet. In der Abbildung sind diese als Ketten von Siliciumatomen zu sehen.

Im Vergleich dazu ist für die hydrierte Verbindung zu erkennen, dass die Ketten zueinander kippen und sich untereinander verknüpfen. Dies geht mit der oben beschriebenen erwarteten höheren Verknüpfung des Polyanions konform. Zu erkennen ist dies an den Bindungsabständen der Siliciumatome. Während in CaSi nur ein Si-Si-Abstand, der kürzer als $3,50 \text{ \AA}$ ist, gefunden wird (nämlich $2,4548(7) \text{ \AA}$ innerhalb der Ketten),^[17] tauchen im Hydrid drei Abstände auf, von denen zwei kürzer als in der wasserstofffreien Verbindung sind ($2,349(6) \text{ \AA}$ und $2,366(9) \text{ \AA}$ innerhalb der Ketten). Der dritte Abstand von $2,62(1) \text{ \AA}$ ist dagegen etwas länger und gehört zu der neu geknüpften Bindung zwischen zwei Kettensträngen.^[18]

Gleichzeitig wird zur Beschreibung der Kristallstruktur des Hydrids eine größere Zelle mit vertauschter b - und c -Achse und geringerer Symmetrie benötigt. In diesem Fall findet der Symmetrieabbau von der Raumgruppe $Cmcm$ (Nummer 63, $a = 4,5594(9) \text{ \AA}$, $b = 10,731(1) \text{ \AA}$, $c = 3,8900(7) \text{ \AA}$) zur niedersymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ (Nummer 62, $a = 14,545(3) \text{ \AA}$, $b = 3,8198(7) \text{ \AA}$, $c = 11,226(2) \text{ \AA}$, Werte für $\text{CaSiH}_{1,3}$)^[18] statt.

Die Verbindung ist ein Nichtmetall und besitzt mit einer berechneten Bandlücke von $\leq 0,013 \text{ eV}$ halbleitende Eigenschaften.^[19]

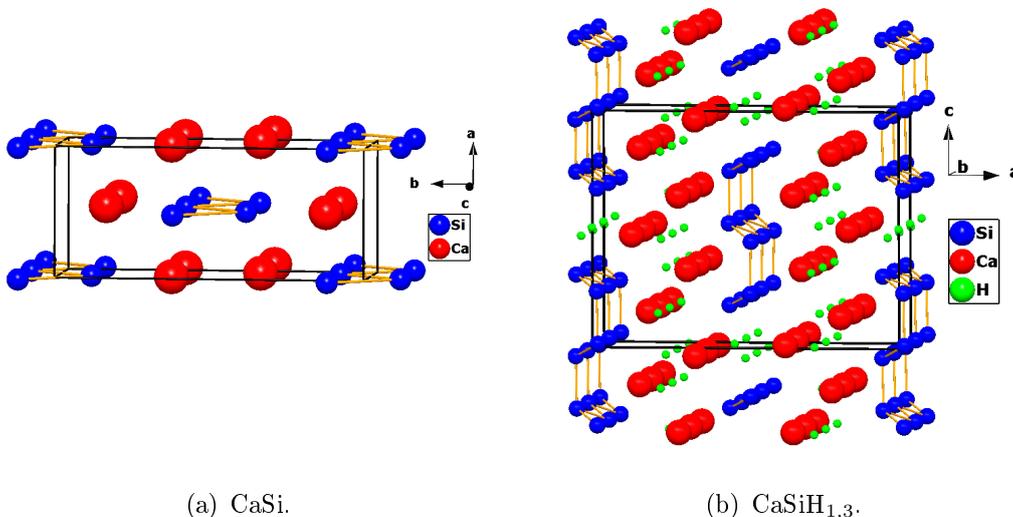


Abbildung 5: Kristallstrukturen des Modellsystems CaSi – CaSiH_{1,3}.

Weitere Beispiele für Zintl-Phasen-Hydride sind die Pnictogene $M_5Pn_3H_x$ ($x \approx 1$) mit $M = Ca, Sr, Eu, Yb$ (jeweils zweiwertig) und $Pn = As, Sb, Bi$, die im orthorhombischen β - Yb_5Sb_3 -Typ kristallisieren. Sie korrespondieren mit den jeweiligen wasserstofffreien Verbindungen, die im hexagonalen Mn_5Si_3 -Typ vorliegen. In diesen Verbindungen gibt es nach dem formalen Zintl-Klemm-Konzept ein freies Elektron pro Formeleinheit, das man sich in Form eines H^- -Ions gebunden vorstellen kann. Die zugehörige formale Schreibweise lautet $(M^{2+})_5(Pn^{3-})_3 \cdot e^-$. [16, 20]

Ferner gehören zu dieser Art von Hydriden auch diejenigen der Cr_5B_3 -Typ-Verbindungen der Tetrele. Diese Stoffe der allgemeinen Formel M_5Tt_3 sind für $M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$ (jeweils zweiwertig) und $Tt = Si, Ge, Sn, Pb$ bekannt. Sie können formal mit sowohl vorliegenden pseudohalogenidischen Tt_2^{6-} -Hanteln als auch einzelnen Tt^{4-} -Ionen elektronenpräzise beschrieben werden. Dennoch zeigen sie bezüglich Widerstand und paramagnetischer Suszeptibilität metallisches Verhalten, welches teilweise durch die Einlagerung von Wasserstoff noch erhöht werden kann. [16]

2.2.2 Polyanionische Hydride

Verbindungen dieses zweiten Typs sind durch eine kovalente Anbindung von Wasserstoff an das Polyanion gekennzeichnet. Im Gegensatz zu den Zintl-Phasen-Hydriden sind in diesen Stoffen also sowohl Bindungen innerhalb des Polyanions („E–E“) als auch zwischen Polyanion und Wasserstoff („E–H“) vorhanden. Auch hier findet eine Veränderung des Anions statt, da Teile der Elektronen für die E–H-Bindungen benötigt werden. In manchen Stoffen, wie zum Beispiel $SrAl_2$ wirkt der Wasserstoff wie eine „chemische Schere“, da er für die Spaltung von Bindungen verantwortlich ist.

Als Modellsystem für polyanionische Hydride dient $SrAl_2 - SrAl_2H_2$, [21] das in Abbildung 6 dargestellt und mit den später besprochenen Galliden (siehe Abschnitt 2.3) verwandt ist.

In der formalen Ionenschreibweise ergibt sich in diesem Fall $Sr^{2+}(Al^-)_2$ mit den Oxidationszahlen +II beziehungsweise –I. Nach der Gesamtelektronenzahl kann man Aluminium als ψ -Si (beziehungsweise ψ -C nach der Zahl der Valenzelektronen) betrachten und daher vier Bindungen pro Aluminiumatom und ein dreidimensionales Netzwerk (wie beim

Diamant) oder auch ein zweidimensionales Netz (analog dem des Graphits) erwarten. In der Abbildung ist zu erkennen, dass für SrAl_2 eine Art Mischform realisiert ist, das heißt, es gibt verzerrte Schichten, die von oben (also in b -Richtung) betrachtet, den hexagonalen Schichten des Graphits ähneln und die untereinander nach oben und unten verknüpft sind. Nach einer theoretischen Studie von Slepko *et al.* liegen die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen zwischen 2,78 und 2,88 Å.^[22] Dies ist in guter Übereinstimmung mit den von Cordier *et al.* gefundenen Werten von 2,79 Å innerhalb der Schichten und 2,87 Å dazwischen.^[23]

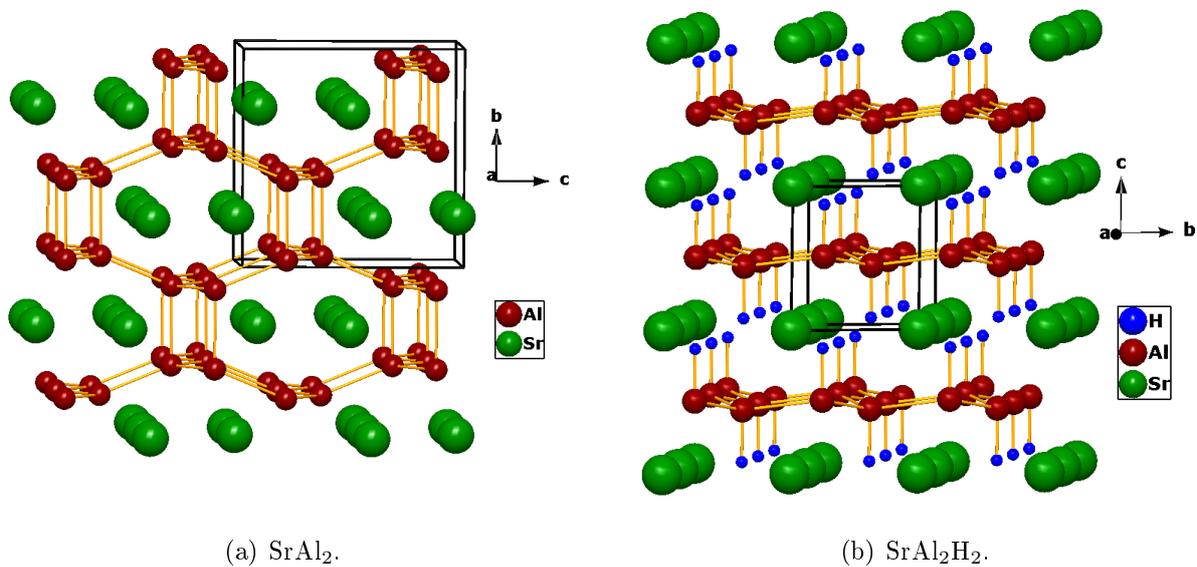


Abbildung 6: Kristallstrukturen des Modellsystems $\text{SrAl}_2 - \text{SrAl}_2\text{H}_2$.

In der hydridischen Phase ist dagegen zu sehen, dass die Aluminiumschichten nun voneinander getrennt und die zwischen die Schichten zeigenden freien Bindungen durch Wasserstoff abgesättigt sind. Der Wasserstoff ist also für das Aufbrechen der „Zwischen-Schicht-Bindungen“ verantwortlich und verhindert gleichzeitig, dass die Schichten sich wieder zusammenlagern.

Folglich findet man nach der Hydrierung nur noch einen einzigen Abstand zwischen den Aluminiumatomen, der mit 2,65 Å etwas kürzer ist als vorher. Da nun lediglich eine Aluminiumschicht pro Elementarzelle enthalten ist, entspricht deren Abstand der Länge der c -Achse, also etwa 4,72 Å. Die Aluminium-Wasserstoffbindung ist mit 1,71 Å deutlich länger als in anderen Aluminiumhydriden wie LiAlH_4 oder NaAlH_4 und liegt im Bereich

der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen in AlH_3 . Dennoch kann eine solche Bindung für SrAl_2H_2 nicht angenommen werden, da das nächste Aluminiumnetz mit $3,02 \text{ \AA}$ zu weit von den Wasserstoffatomen entfernt ist.^[21]

Im Gegensatz zum CaSi , bei dem Zintl-Phase und Hydrid über einen direkten Symmetrieabbau miteinander in struktureller Verwandtschaft stehen (siehe auch Kapitel 4.4.3.3 und Abbildung 57), ist der Zusammenhang hier über den gemeinsamen *Aristotyp* AlB_2 gegeben, zu dem sowohl die orthorhombische Raumgruppe von SrAl_2 (*Imma*, Nummer 74, $a = 7,92 \text{ \AA}$, $b = 4,84 \text{ \AA}$, $c = 7,99 \text{ \AA}$ ^[24]) als auch die trigonale Raumgruppe des Hydrids ($P\bar{3}m1$, Nummer 164, $a = 4,5253(1) \text{ \AA}$, $c = 4,7214(2) \text{ \AA}$ ^[21]) Untergruppen sind.^[25]

Wie auch das Hydrid von CaSi ist die Verbindung SrAl_2H_2 ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke. Beim Wechsel des Triels zu Gallium (siehe unten) wird diese etwas größer; Gleiches gilt für das Ersetzen von Strontium durch Barium.^[26]

Weitere bekannte Beispiele für diesen Hydrid-Typ sind die Digallide MGa_2 von Strontium und Barium^[26] (vergleiche auch den folgenden Abschnitt 2.3 sowie Kapitel 4.2 ab Seite 55). Außerdem existieren Hydride des Typs MTrTtH , die Elemente der Triele und Tetrele enthalten ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Tr} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$),^[16] wie beispielsweise das von Björling *et al.* beschriebene halbleitende SrAlSiH .^[27]

2.3 Gallide des Typs MGa_2 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Yb}$)

Drei für die vorliegende Arbeit wichtige Verbindungen sind die Digallide von Europium, Strontium und Ytterbium. Sie alle weisen strukturelle Verwandtschaft zum oben diskutierten SrAl_2 auf. Die homologe Verbindung SrGa_2 bildet ein entsprechendes polyanionisches Hydrid SrGa_2H_2 .^[26] Für das Europium- beziehungsweise Ytterbiumgallid ist dagegen bisher keine hydridische Verbindung bekannt. Jedoch zeigen beide Elemente bezüglich ihres chemisches Verhaltens häufig Ähnlichkeiten zu Strontium, weswegen auch hier potentiell die Existenz entsprechender Hydride angenommen werden kann. Im Folgenden werden zunächst die strukturellen Verwandtschaften zwischen den Verbindungen und anschließend die binären Stoffsysteme diskutiert.

2.3.1 Strukturelle Betrachtungen

Allen drei Galliden ist gemeinsam, dass es Schichten von Galliumatomen gibt, die analog denen des Graphits ein hexagonales Grundmuster aufweisen. Sie variieren jedoch von stark gewellten Schichten bei EuGa_2 (KHg₂-Typ, Raumgruppentyp $Imma$)^[28, 29] über nur leicht gewellte Schichten bei YbGa_2 (CaIn₂-Typ, Raumgruppentyp $P6_3/mmc$)^[28, 30] bis hin zu quasi-planaren Schichten bei SrGa_2 (AlB₂-Typ, Raumgruppentyp $P6/mmm$).^[28] Der KHg₂-Typ ist stark verwandt mit dem CeCu₂-Typ, in dem SrAl₂ kristallisiert. In Abbildung 7 sind die Strukturen der drei Gallide nebeneinander gezeigt, womit der Zusammenhang verdeutlicht wird.

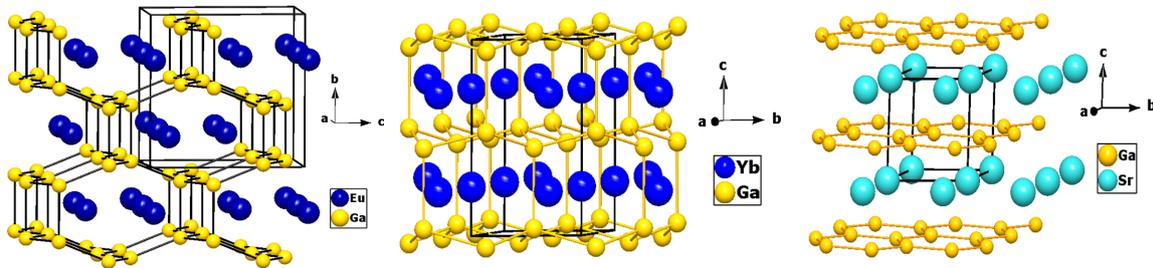


Abbildung 7: Vergleich der Strukturen von EuGa_2 (KHg₂-Typ, links), YbGa_2 (CaIn₂-Typ, Mitte) und SrGa_2 (AlB₂-Typ, rechts).

Die Verwandtschaft der Strukturtypen kann auch formal über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den entsprechenden Raumgruppentypen gezeigt werden, wobei sich ein so genannter *Bärnighausen*-Stammbaum^[31] ergibt.

Der hexagonale AlB₂-Typ des Strontiumdigallids ist dabei der *Aristotyp* der beiden anderen Strukturen. Unter Beibehaltung der hexagonalen Symmetrie geht daraus durch einen *klassengleichen* Abbau ($k2; a, b, 2c; 0, 0, -\frac{1}{2}$) der CaIn₂-Typ der Ytterbium-Verbindung hervor.^[25]

Um zum KHg₂-Typ zu gelangen, der dem Europiumdigallid zugrunde liegt, ist dagegen ein Wechsel ins orthorhombische Kristallsystem nötig. Dieser kann über den Raumgruppentyp $Cmmm$ durch einen *translationengleichen* Abbau ($t3; a, a + 2b, c$) und einen anschließenden *klassengleichen* Abbau ($k2; a, b, 2c; 0, 0, -\frac{1}{2}$) erfolgen.^[25] Beide Zusammenhänge sind in Abbildung 8 dargestellt.

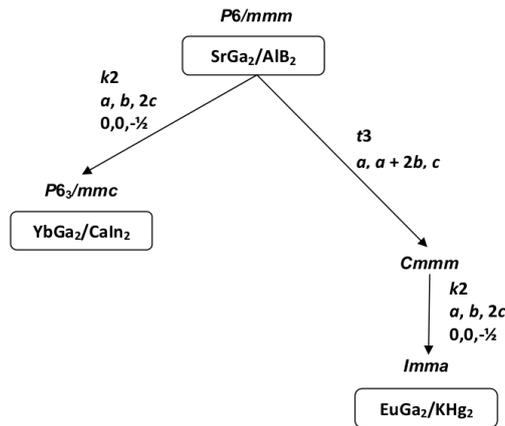


Abbildung 8: Verwandtschaft der MGa_2 -Strukturen ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Sr}, \text{Yb}$) [25] über einen Stammbaum nach *Bärnighausen*. [31]

2.3.2 Das Phasensystem Strontium – Gallium

Im Phasensystem Strontium – Gallium sind neben den Elementen drei weitere binäre Verbindungen bekannt. Dabei handelt es sich um Sr_8Ga_7 , SrGa_2 und SrGa_4 , wobei nur die 1:2-Verbindung kongruent schmilzt, während die beiden anderen ein Peritektikum ausbilden. Das Phasendiagramm nach Itkin und Alcock [32] ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Strukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

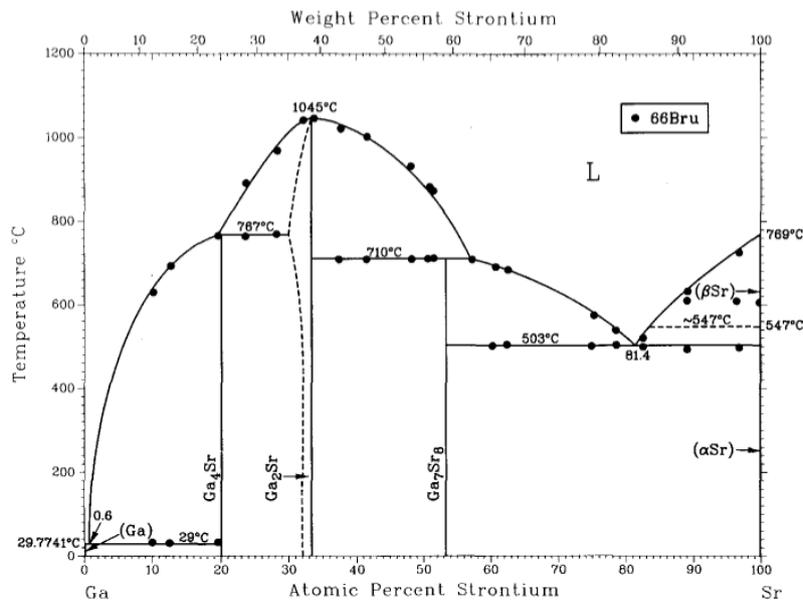


Abbildung 9: Phasendiagramm Strontium – Gallium nach Itkin und Alcock. [32]

Tabelle 1: Strukturdaten der Phasen im Sr-Ga-Phasensystem. [32]

Phase	Strukturtyp	Raumgruppentyp	a [Å]	c [Å]
Sr_8Ga_7	Sr_8Al_7	$P2_13$	12,484	–
SrGa_2	AlB_2	$P6/mmm$	4,344	4,732
SrGa_4	BaAl_4	$I4/mmm$	4,437	10,71

2.3.3 Das Phasensystem Europium – Gallium

Das Phasensystem Europium – Gallium ist vergleichsweise schlecht untersucht. Neben einer sowjetischen Untersuchung von Yatsenko *et al.* aus dem Jahr 1978 [33] existiert ein Eintrag im Buch „Binary Phase Alloy Diagrams“ von Massalski. [34] Dieser ist insofern widersprüchlich, als dass in der Textnotiz lediglich die Verbindungen EuGa_2 und EuGa_4 erwähnt werden, im Phasendiagramm selbst jedoch zusätzlich die Verbindungen Eu_5Ga_3 , EuGa , Eu_2Ga_3 und Eu_2Ga_5 eingetragen sind. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 10 gezeigt. Sofern bekannt, sind die Strukturdaten der Verbindungen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Strukturdaten der Phasen im Eu-Ga-Phasensystem (*Anmerkung:* „RG“ = Raumgruppentyp).

Phase	Strukturtyp	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Quelle
EuGa	EuGa	$P\bar{1}$	5,878	6,293	6,546	[35]
			$\alpha = 68,00^\circ$	$\beta = 78,96^\circ$	$\gamma = 84,51^\circ$	
EuGa_2	KHg_2	$Imma$	4,6459(3)	7,6255(5)	7,6379(3)	[29]
EuGa_4	BaAl_4	$I4/mmm$	4,407(1)	–	10,635(3)	[36]

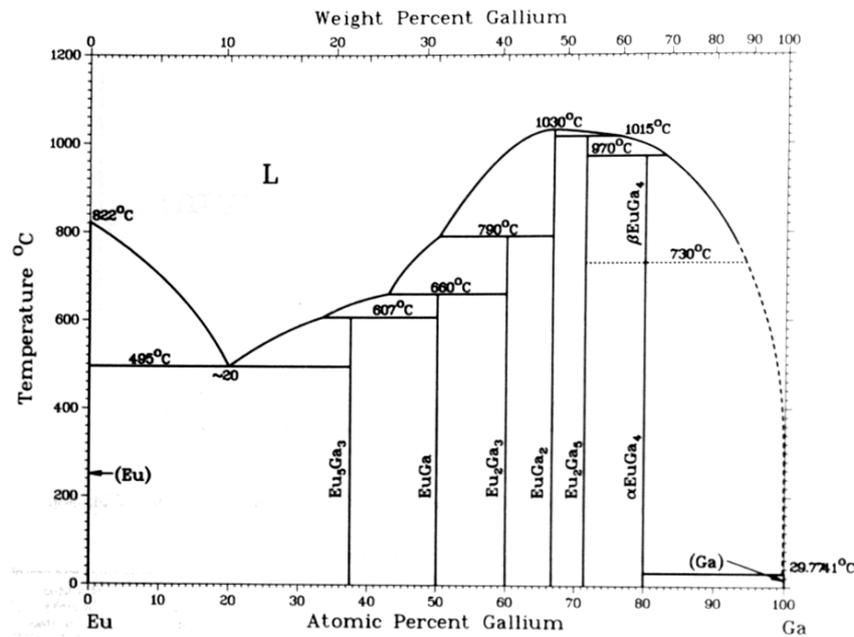


Abbildung 10: Phasendiagramm Europium – Gallium, entnommen aus „Binary Phase Alloy Diagrams“ von Massalski. [34]

2.3.4 Das Phasensystem Ytterbium – Gallium

Zum Phasensystem Ytterbium – Gallium liegen verschiedene Untersuchungen vor. Palenzona und Cirafici haben ihr Phasendiagramm von 1979 [37] im Jahre 1992 überarbeitet. [30] Neben den galliumarmen Verbindungen Yb_2Ga und YbGa sowie der aus den oben diskutierten Gründen potentiell interessanten Verbindung YbGa_2 gibt es weitere galliumreiche Verbindungen mit den Zusammensetzungen Yb_3Ga_8 , YbGa_{3-x} , YbGa_4 und YbGa_6 . Die drei erstgenannten schmelzen dabei kongruent, die übrigen inkongruent. Ergänzt wird das Phasendiagramm durch die 2002 von Giedigkeit *et al.* beschriebene Verbindung YbGa_5 . [38] Neuere Untersuchungen von Tillard und Belin aus dem Jahr 2009 betreffen im Wesentlichen die galliumreiche Seite des Systems beziehungsweise konkret die Verbindung $\text{YbGa}_{3,34}$. [39] Das Phasendiagramm mit Stand von 1992 von Palenzona und Cirafici ist in der folgenden Abbildung 11 dargestellt. Tabelle 3 fasst die bekannten Strukturdaten der Verbindungen zusammen.

2.3. Gallide des Typs MGa_2 ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Yb}$)

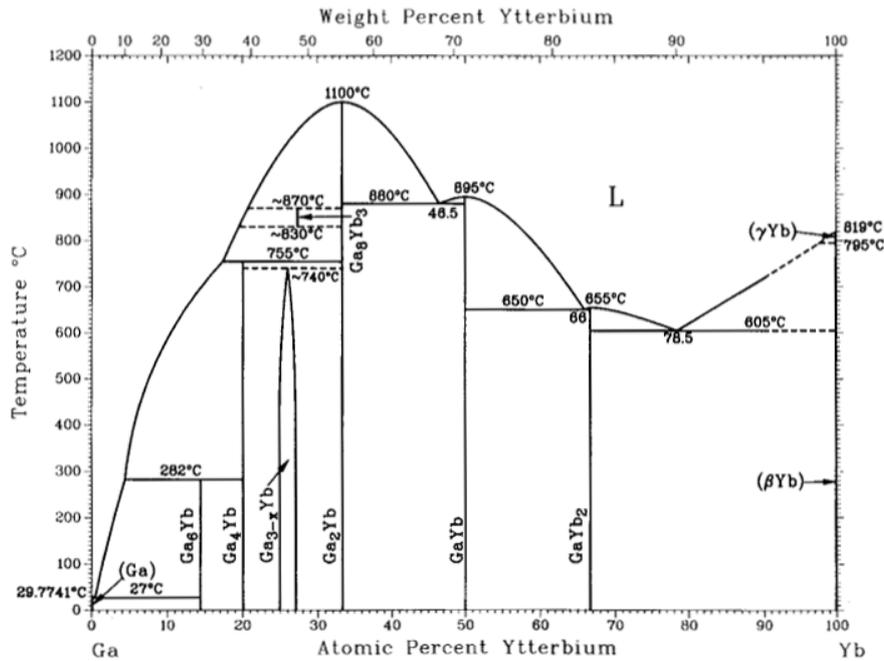


Abbildung 11: Phasendiagramm Ytterbium – Gallium nach Palenzona und Cirafici (Stand 1992).^[30]

Tabelle 3: Strukturdaten der Phasen im Yb-Ga-Phasensystem. (Anmerkung: „RG“ = Raumgruppentyp; sofern nicht anders angegeben, stammen die Daten von Palenzona und Cirafici.^[30])

Phase	Strukturtyp	RG	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β
Yb_2Ga	Co_2Si	$Pnma$	7,063	5,050	9,427	–
YbGa	AuCu-I	$P4/mmm$	4,83	–	3,94	–
YbGa_2	CaIn_2	$P6_3/mmc$	4,455	–	7,199	–
Yb_3Ga_8	Eu_3Ga_8	$Immm$	4,225	4,340	25,665	–
YbGa_{3-x}	YbGa_{3-x}	$P6/mmm$	13,025	–	8,360	–
$\text{YbGa}_{3,34}$ ^[39]	–	$Immm$	4,2049(4)	4,3320(5)	25,691(3)	–
YbGa_4	CaGa_4	$C2/m$	6,148	6,106	6,084	118,86°
YbGa_5 ^[38]	–	$I4/mmm$	4,3059(4)	–	25,871(4)	–
YbGa_6	PuGa_6	$P4/nbm$	6,076	–	7,647	–

2.4 Silicide des Typs MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu)

Die Silicide der Erdalkalimetalle sowie des Europiums wurden bereits von Armbruster *et al.*^[18] hinsichtlich einer möglichen Hydridbildung untersucht. Alle vier Verbindungen kristallisieren im CrB-Strukturtyp. Die Gitterparameter der wasserstofffreien Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Gitterparameter von MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu; alle CrB-Typ mit Raumgruppentyp *Cmcm*).

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Quelle
CaSi	4,5594(9)	10,731(1)	3,8900(7)	190,3	[17]
SrSi	4,8162(4)	11,303(1)	4,0388(4)	219,9	[17]
BaSi	5,0430(8)	11,933(2)	4,1395(8)	249,1	[17]
EuSi	4,6958(3)	11,1242(5)	3,9795(2)	207,9	[40]

2.4.1 Der CrB-Strukturtyp

Der orthorhombische CrB-Strukturtyp (Raumgruppentyp *Cmcm*, Nummer 63) tritt häufig bei Kombinationen der Erdalkalimetalle – sowie den ihnen chemisch verwandten Elementen Europium und Ytterbium – mit den Tetrelen auf. In Abbildung 12 sind die aus diesen beiden Gruppen möglichen Kombinationen dargestellt.

M \ X	Si	Ge	Sn	Pb
Yb	X			
Ca	X	X		
Eu	X	X	X	
Sr	X	X	X	X
Ba	X	X	X	X

Abbildung 12: Übersicht über Elementkombinationen, die zum CrB-Strukturtyp führen (schraffierte Fläche; neu gezeichnet nach Merlo und Fornasini^[41]).

Die gezeigten Kombinationen lassen bereits vermuten, dass nur bestimmte Radienverhältnisse zur Bildung dieses Strukturtyps führen. Merlo und Fornasini geben an, dass der Radienquotient $\frac{r_M}{r_X}$ (bei Verwendung der Goldschmidt-Metallradien für die Koordinationszahl 12) im Bereich zwischen 1,23 und 1,68 liegen muss.^[41]

Der Strukturtyp kann als Anti-TII-Typ beschrieben werden. Er wird aus diesem erhalten, wenn die Metallatome die Iodidpositionen einnehmen und die Tetrele die Thalliumpositionen. Die Strukturen zeichnen sich durch das Vorhandensein von Zick-Zack-Ketten der Tetrelatome aus, wobei die Atomabstände nahezu unabhängig vom jeweils vorhandenen Partner sind.^[41, 42] Über den Spitzen der Ketten sitzt stets ein Partneratom. Diese bilden (in der Projektion entlang a betrachtet) ihrerseits ebenfalls Zick-Zack-Ketten, wobei sich die Atome in der Mitte der Zelle auf der Höhe 0 und 1 und die Atome am Rand in der Höhe $\frac{1}{2}$ befinden, was jeweils umgekehrt für die Tetrelatome gilt. Die Struktur ist am Beispiel des CaSi in Abbildung 13 dargestellt.

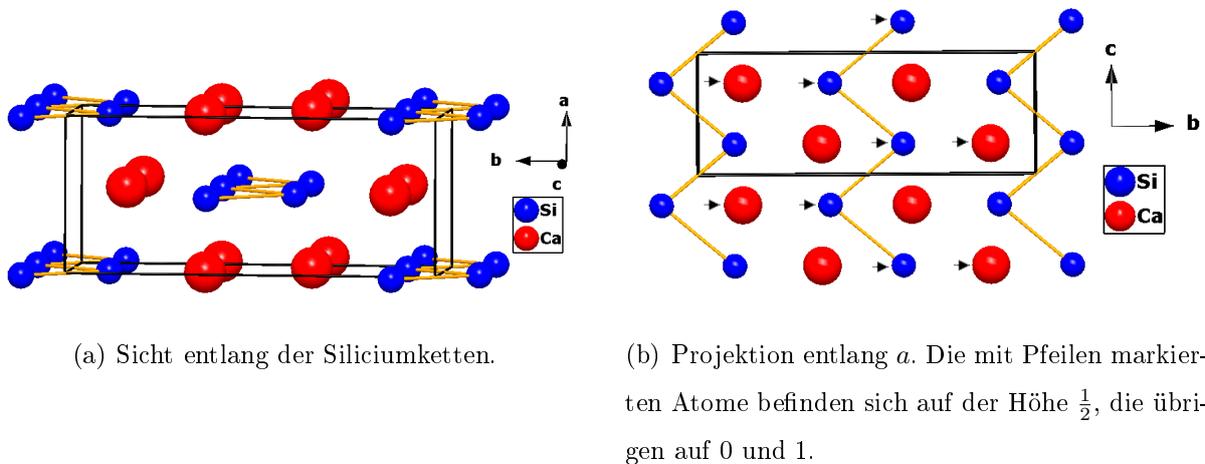


Abbildung 13: Elementarzelle des CrB-Typs am Beispiel von CaSi.

2.4.2 CaSi – CaSiH_x (x = 1, 0 – 1, 3)

Das Calciumsilicid ist die aus dieser Reihe am besten untersuchte Verbindung. Die Untersuchungen wurden dabei – neben klassischen kristallchemischen Fragestellungen – vor allem im Hinblick auf eine potentielle Eignung der Verbindung als Wasserstoffspeichermaterial durchgeführt. Dies ist damit zu erklären, dass sowohl Calcium als auch Silicium

noch recht leichte Elemente sind (wodurch eine relativ gute Gewichtseffizienz erreicht werden kann), beide in großer Menge und damit auch günstig verfügbar und außerdem ungiftig sind.

Wu *et al.* führten Neutronenbeugungsexperimente an den deuteriumhaltigen Verbindungen durch und kamen zu dem Ergebnis, dass der Wasserstoffgehalt zwischen 0,97 und 1,19 pro Formeleinheit schwankt, wobei die wasserstoffärmere Verbindung durch kontrolliertes Erhitzen bei Unterdruck aus der wasserstoffreicheren Phase erhalten wird.^[43] Die Strukturdaten zeigen, dass der geringere Wasserstoffgehalt hauptsächlich durch die Besetzung beziehungsweise Nichtbesetzung einer eigenen Position realisiert wird. Zur Verdeutlichung sind in der folgenden Tabelle 5 die Besetzungsparameter für die vier von Wu *et al.* gefundenen Wasserstoffpositionen zusammengestellt.

Wie zu sehen ist, sind die Besetzungen für die Positionen 1 und 2 jeweils sehr nahe bei 1,00, was Vollbesetzung bedeutet. Die Position 3 wurde nach Anmerkung von Wu *et al.* für die wasserstoffreiche Phase zu einem Wert größer als 1,00 verfeinert und daher auf 1 festgesetzt. Ebenso ergab sich für die Position 4 bei der wasserstoffarmen Phase ein Wert kleiner als 0, weswegen die Position als unbesetzt angenommen werden kann.^[43]

Tabelle 5: Besetzungsparameter der D-Positionen in CaSiD_x .^[43]

Position	Besetzung	
	$\text{CaSiD}_{1,12}$	$\text{CaSiD}_{0,97}$
D1	0,992(1)	0,977(2)
D2	0,984(2)	0,989(4)
D3	1	0,945(2)
D4	0,590(1)	0

Weitere Untersuchungen, die von Aoki *et al.* durchgeführt wurden, zielen insbesondere auf die (De-)Hydrierungseigenschaften und -bedingungen der Zintl-Phase, sowie ihre potentielle Eignung als Wasserstoffspeichermaterial ab.^[5, 44]

Wegen des guten Kenntnisstands über das System $\text{CaSi} - \text{CaSiH}_x$ wurde es für

diese Arbeit als eines der Modellsysteme ausgewählt. Die Untersuchungen mittels *in situ*-Neutronenbeugung sollen sich jedoch hauptsächlich auf den Reaktionspfad konzentrieren, um zu klären, wie die Bildung der hydridischen Phase auf struktureller Ebene abläuft.

2.4.3 Übrige Metalle (Sr, Ba, Eu)

Zum Hydrierverhalten der übrigen Silicide existieren lediglich die Untersuchungen von Armbruster *et al.*^[18] In diesen konnten für alle drei Metalle, also für Strontium, Barium und Europium, Reaktionen mit Wasserstoff unter Druck festgestellt werden. Alle erhaltenen Hydride konnten isotyp zur Calciumverbindung im Raumgruppentyp *Pnma* (Nummer 62) mit den in Tabelle 6 zusammengestellten Gitterparametern indiziert werden. Die angegebenen Werte für den Wasserstoffgehalt wurden von Armbruster *et al.* mittels Heißgasextraktion bestimmt.

Tabelle 6: Gitterparameter von MSiH_x (M = Sr, Ba, Eu).^[18]

Verbindung	x	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
SrSiH _x	1,6	15,1051(5)	3,95400(8)	12,3431(3)	737,20(3)
BaSiH _x	3,4	15,73(15)	4,13(3)	13,43(8)	872,5
EuSiH _x	1,8	15,17	3,95	11,56	692,7

Die in der Tabelle 6 angegebene Genauigkeit der Werte deutet bereits die unterschiedliche Qualität der Daten an, die Armbruster *et al.* für die Strukturbestimmung zur Verfügung standen. Während für die Strontiumverbindung zumindest die Lageparameter der Strontium- und Siliciumatome aus Röntgendaten ermittelt werden konnten, geben die Autoren an, dass weder für die Barium- noch die Europiumverbindung Einkristalldaten vorlagen und auch die Pulverdaten keine ausreichende Qualität besaßen.^[18] Aus diesem Grund konnte lediglich eine Indizierung vorgenommen werden, woraus die oben angegebenen Werte stammen.

Es war daher naheliegend, die Verbindungen genauer zu untersuchen und insbesondere auch mittels Neutronenpulverbeugung die Positionen der Wasserstoffatome jeweils für die

beiden Isotope Protium (^1H) und Deuterium (^2H) zu bestimmen.

2.4.4 Das Phasensystem Calcium – Silicium

Zum Phasensystem Calcium – Silicium liegt eine Arbeit von Manfrinetti *et al.* aus dem Jahre 2000 vor.^[45] Demnach existieren insgesamt sechs binäre Phasen, davon mit Ca_2Si und CaSi zwei kongruent schmelzende Verbindungen, wobei CaSi den höchsten Schmelzpunkt der Verbindungen des Systems besitzt ($T_m = 1320^\circ\text{C}$), woraus sich eine erschwerte synthetische Zugänglichkeit ergibt (siehe auch Kapitel 3.1.2 auf Seite 31).

Die übrigen Verbindungen im System sind Ca_5Si_3 , Ca_3Si_4 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ sowie CaSi_2 als siliciumreichste Phase. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Strukturparameter der Verbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

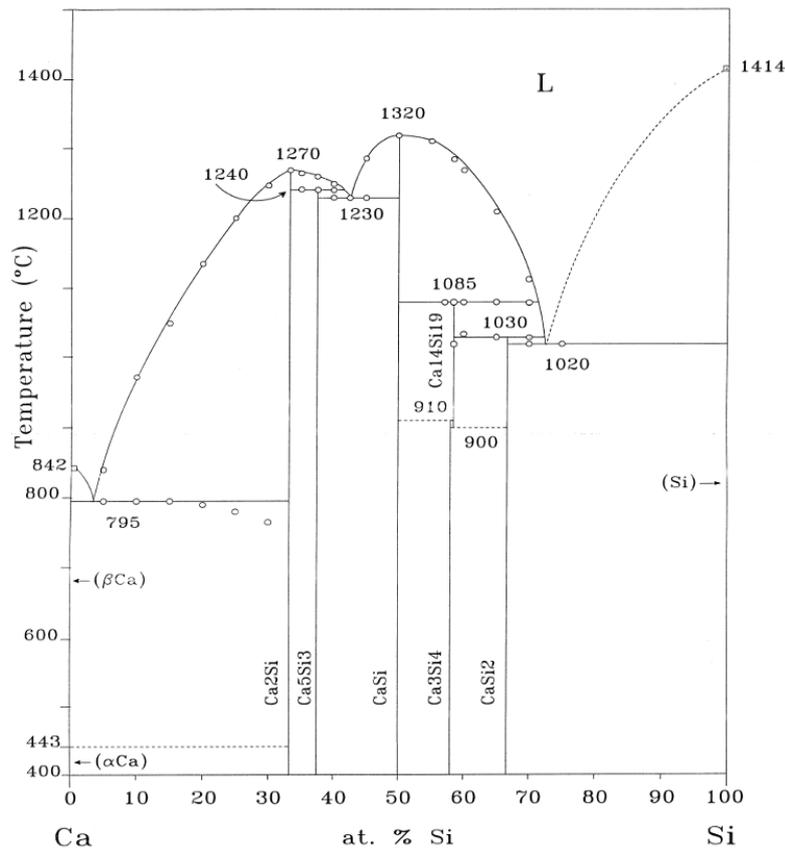


Abbildung 14: Phasendiagramm Calcium – Silicium nach Manfrinetti *et al.*^[45]

Tabelle 7: Strukturdaten der Phasen im Ca-Si-Phasensystem. [45]

Phase	Strukturtyp	Raumgruppentyp	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Ca ₂ Si	anti-PbCl ₂	<i>Pnma</i>	7,691(3)	4,816(2)	9,035(6)
Ca ₅ Si ₃	Cr ₅ B ₃	<i>I4/mcm</i>	7,641(1)	–	14,876(2)
CaSi	CrB	<i>Cmcm</i>	4,561(1)	10,735(2)	3,891(1)
Ca ₃ Si ₄	Ca ₃ Si ₄	<i>P6₃/m</i>	8,541(1)	–	14,903(2)
Ca ₁₄ Si ₁₉	Ca ₁₄ Si ₁₉	<i>R$\bar{3}c$</i>	8,672(1)	–	68,45(2)
CaSi ₂	CaSi ₂	<i>R$\bar{3}c$</i>	3,863(1)	–	30,710(4)

2.4.5 Das Phasensystem Strontium – Silicium

Das Phasendiagramm des Systems Strontium – Silicium wurde 2004 von Palenzona und Pani untersucht. [46] Es ist in Abbildung 15 graphisch dargestellt.

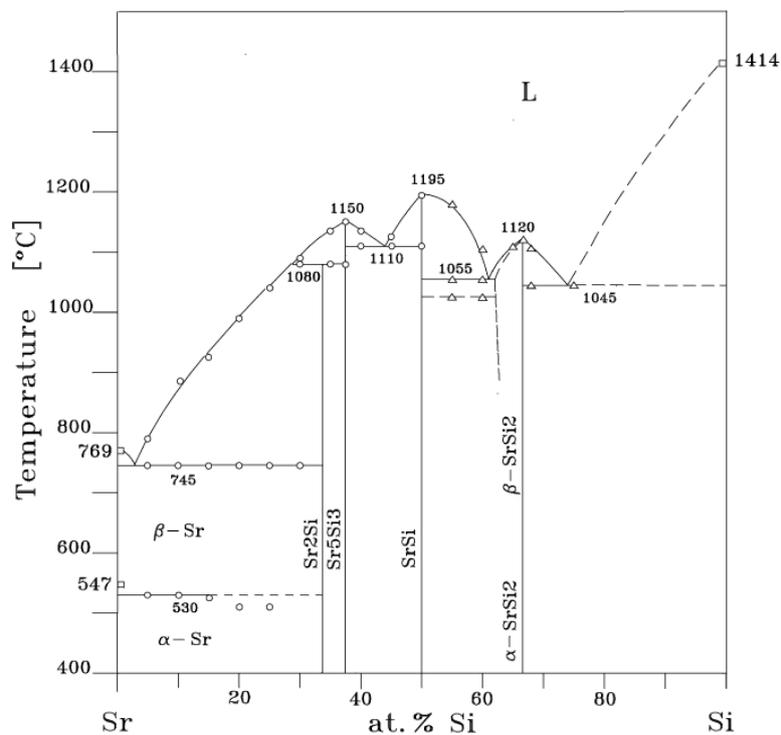


Abbildung 15: Phasendiagramm Strontium – Silicium nach Palenzona und Pani. [46]

Auch hier hat die 1:1-Verbindung mit $T_m = 1195^\circ\text{C}$ den höchsten Schmelzpunkt aller binären Phasen. Daneben treten größtenteils ähnliche Verbindungen wie im Falle des Calciums auf. Konkret sind dies Sr_2Si , Sr_5Si_3 , SrSi sowie SrSi_2 , das als α - und β -Phase vorkommt, jedoch keinen scharfen Phasenübergang zeigt. Erwähnenswert ist außerdem, dass SrSi_2 eine gewisse Phasenbreite aufweist, die nach den Autoren von etwa 62 bis 66,7 Atom-% Silicium reicht. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die Strukturdaten der Verbindungen.

Tabelle 8: Strukturdaten der Phasen im Sr-Si-Phasensystem. [46]

Phase	Strukturtyp	Raumgruppentyp	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Sr_2Si	anti- PbCl_2	$Pnma$	8,111(2)	5,132(2)	9,545(2)
Sr_5Si_3	Cr_5B_3	$I4/mcm$	8,100(1)	–	15,728(2)
SrSi	CrB	$Cmcm$	4,814(1)	11,288(1)	4,040(1)
α - SrSi_2	SrSi_2	$P4_332$	6,536(2)	–	–
β - SrSi_2	α - ThSi_2	$I4_1/amd$	4,439(1)	–	13,838(2)

2.4.6 Das Phasensystem Barium – Silicium

Das in Abbildung 16 gezeigte Phasendiagramm des Systems Barium – Silicium von Okamoto [47] basiert auf einer Arbeit von Pani und Palenzona aus dem Jahr 2008. [48] Es beinhaltet fünf Verbindungen, die in ihren Stöchiometrien wiederum denen der anderen Erdalkalimetalle ähneln. Im Einzelnen handelt es sich um BaSi_2 , Ba_3Si_4 , BaSi , Ba_5Si_3 sowie Ba_2Si . Bemerkenswert ist, dass in diesem System nicht die 1:1-Verbindung, sondern BaSi_2 den höchsten Schmelzpunkt ($T_m = 1180^\circ\text{C}$) aufweist. In Tabelle 9 sind die Strukturdaten der Verbindungen zusammengefasst, wobei die Hochdruck- und Hochtemperaturphasen nicht berücksichtigt wurden.

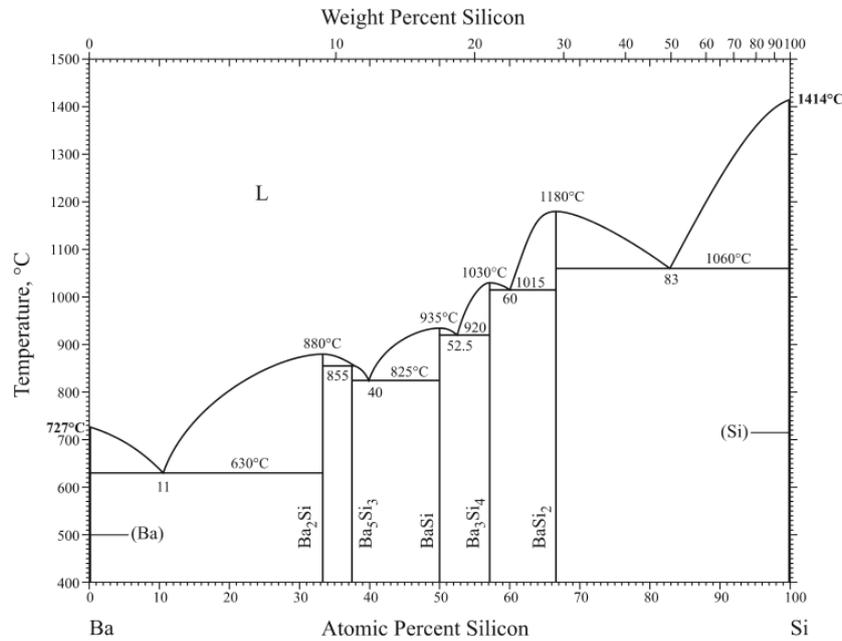


Abbildung 16: Phasendiagramm Barium – Silicium nach Okamoto. [47]

Tabelle 9: Strukturdaten der Phasen im Ba-Si-Phasensystem ohne Hochdruck- und Hochtemperaturphasen. [48]

Phase	Strukturtyp	Raumgruppentyp	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Ba ₂ Si	Co ₂ Si	<i>Pnma</i>	8,389(3)	5,405(2)	10,031(4)
Ba ₅ Si ₃	Ba ₅ Si ₃	<i>P4/ncc</i>	8,474(1)	–	16,452(5)
BaSi	CrB	<i>Cmcm</i>	5,037(1)	11,941(1)	4,136(1)
Ba ₃ Si ₄	Ba ₃ Si ₄	<i>P4₂/mnm</i>	8,520(1)	–	11,815(1)
BaSi ₂	BaSi ₂	<i>Pnma</i>	8,934(3)	6,730(2)	11,540(3)

2.4.7 Das Phasensystem Europium – Silicium

Die Beschreibung des Phasensystems Europium – Silicium ist sehr unvollständig und beschränkt sich laut Predel auf die Existenz der Phasen EuSi sowie EuSi₂ in zwei Modifikationen, wobei kein vollständiges Phasendiagramm vorliegt. [49] In der Literatur sind darüber hinaus drei weitere Phasen genannt, deren Zusammensetzung teilweise

analog zu den anderen Erdalkalisiliciden ist. Pöttgen *et al.* beschreiben die Existenz von Eu_5Si_3 , [50] Weitzer *et al.* diskutieren die Verbindung Eu_3Si_4 [51] und Wosylus *et al.* stellen die Mischreihe $\text{EuSi}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $0 \leq x \leq 6$ vor. [52] Tabelle 10 zeigt – soweit bekannt – die Strukturdaten der Verbindungen.

Tabelle 10: Strukturdaten der Phasen im Eu-Si-Phasensystem (*Anmerkung:* „RG“ = Raumgruppentyp).

Phase	Strukturtyp	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Quelle
Eu_5Si_3	Cr_5B_3	$I/4mcm$	7,9188(7)	–	15,322(2)	[50]
EuSi	CrB	$Cmcm$	4,6958(3)	11,1242(5)	3,9795(2)	[40]
Eu_3Si_4	Ta_3B_4	$Immm$	4,6164(4)	3,9583(3)	18,229(1)	[51]
$\alpha\text{-EuSi}_2$	AlB_2	$P6/mmm$	4,052	–	4,482	[49]
$\beta\text{-EuSi}_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	4,303	–	13,66	[49]
EuSi_6	–	$Cmcm$	4,4489(3)	10,2229(7)	11,6160(5)	[52]

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Synthesevorschriften

3.1.1 Allgemeines

Aufgrund der teilweise hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Metalle sowie deren Hydride wurden alle Arbeiten unter Luftausschluss in Inertgasatmosphäre, das heißt in der Regel in einem Handschuhkasten (siehe Kapitel 3.2.1), durchgeführt.

Die im Folgenden genannten Temperatur-, Zeit- und Druckangaben sind als Richtwerte zur Durchführung einer erfolgreichen Synthese zu verstehen. Im Einzelfall konnten jedoch aus Gründen der Praktikabilität Abweichungen auftreten.

Metallstücke wurden soweit möglich und notwendig mit Hilfe einer mechanischen Fräse von oberflächlich anhaftenden Oxiden gesäubert, bevor sie zur Synthese eingesetzt wurden. Dies betrifft vor allem Europium, Ytterbium und Barium.

3.1.2 Synthese der Zintl-Phasen

3.1.2.1 Synthese in Metallampullen

Die Synthese in unter Argon verschweißten Niobampullen wurde hauptsächlich zur Herstellung der Gallide von Strontium, Europium und Ytterbium verwendet. Auch für die

Verbindung SrAl_2 wurden hierin Versuche durchgeführt.

Für Syntheseveruche von CaSi wurden vor dem Umstieg auf den Lichtbogenofen ebenfalls zunächst Niob- und später (aufgrund der niedrigeren Reaktivität) Tantalampullen benutzt, mit denen Teilerfolge erzielt werden konnten.

Die Ampullen wurden entweder in einem Sublimenofen unter Vakuum erhitzt oder in Glasampullen eingeschmolzen, um eine Oxidation zu verhindern. Zur Synthese der Gallide wurden die Ansätze für typischerweise 2 Tage auf 800 bis 850 °C erhitzt, um die Metalle vollständig aufzuschmelzen. Nach dem Abkühlen konnten die Produkte als graue Pulver erhalten werden. Die genaue Temperatur scheint hierbei eine untergeordnete Rolle zu spielen, was möglicherweise damit zusammenhängt, dass Gallium durch seinen niedrigen Schmelzpunkt immer in flüssiger Form vorliegt.

CaSi -Ansätze wurden ausschließlich in Glasampullen eingeschmolzen und im Röhren- oder Kammerofen auf 1200 °C erhitzt. Außerdem erfolgten Synthesen mit einem Temperaturprogramm analog zu Armbruster *et al.* [18], das in der folgenden Abbildung 17 dargestellt ist. Um hydrierbare Silicide zu erhalten, ist es essentiell, die Ansätze abzuschrecken.

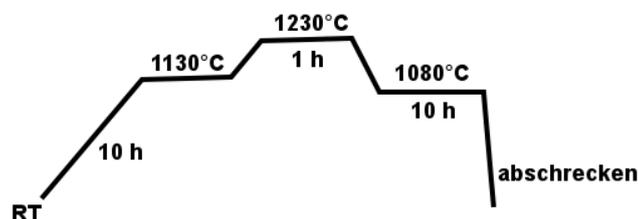


Abbildung 17: Temperaturprogramm zur Synthese der Silicide nach Armbruster *et al.* [18]

3.1.2.2 Synthese im Lichtbogenofen

Wegen der hohen Reaktivität von Silicium gegenüber Niob und auch Tantal sowie der benötigten hohen Temperaturen von ca. 1200 °C, die nahe am Erweichungspunkt der Kieselglasampullen liegen, wurde für die Synthese der Silicide eine Alternative gesucht. Aufgrund einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Niewa an der Universität Stuttgart konnte ein sich dort befindender Lichtbogenofen (siehe Abschnitt 3.2.2) genutzt werden. Für die Ansätze von jeweils ca. 1,5 g wurden die Erdalkalimetalle und Europium in einem

Überschuss von ca. 5 Gew.-% eingesetzt, um Verdampfungsverluste zu kompensieren. Die Edukte wurden mehrmals für einige Sekunden aufgeschmolzen und dazwischen gemörsert, wodurch die Silicide als grau-schwarze, glänzende Pulver erhalten werden konnten.

3.1.3 Synthese der Hydride

Die Zintl-Phasen wurden zur Hydrierung in einen Autoklaven (siehe Kapitel 3.2.4) eingebracht. Sofern im Diskussionsteil (Kapitel 4) nicht anders beschrieben, betrug der verwendete Druck typischerweise etwa 50 bar für die Gallide und 90 bar für die Silicide, wobei auch hier zum Teil schon geringere Drücke von etwa 50 bis 70 bar ausreichend sind. Die Temperatur betrug ca. 180 °C und wurde für einen Tag gehalten, wonach im Ofen abkühlen gelassen wurde. Man erhält die Hydride als dunkelgraue bis schwarze Pulver.

3.2 Verwendete Geräte und Methoden

3.2.1 Handschuhkasten

Für die Arbeit in Inertgasatmosphäre stand ein Handschuhkasten der Firma *mbraun* zur Verfügung, der mit Argon als Schutzgas betrieben wird. Die Atmosphäre wird mittels Umwälzung über einen Kupferkatalysator zur Entfernung von Sauerstoff sowie einer Molsieb-einheit zur Entfernung von Wasser aufrecht erhalten. Die Reinigungseinheiten wurden in regelmäßigen Abständen unter Verwendung eines Wasserstoff-Argon-Gemischs regeneriert.

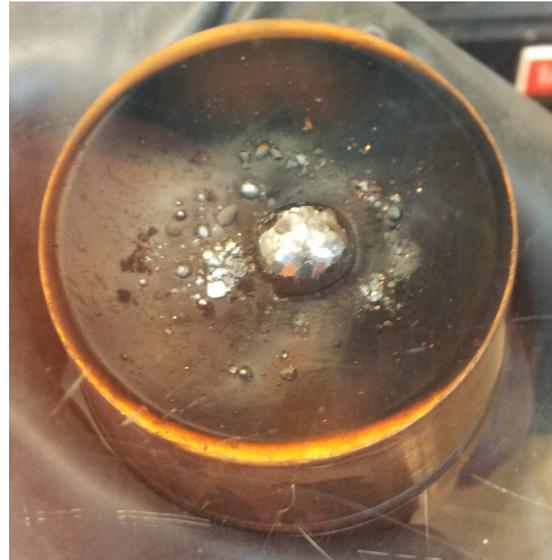
3.2.2 Lichtbogenofen

Der Lichtbogenofen der Arbeitsgruppe Niewa (Universität Stuttgart) wird innerhalb des Handschuhkastens unter Schutzgas betrieben. Er besteht aus einer Reaktionskammer, die durch eine Glasscheibe vom umgebenden Handschuhkasten abgetrennt ist. Die zu verschmelzenden Metalle werden auf einen Stempel aus Messing gelegt, der gleichzeitig als Gegenelektrode dient, und von unten in die Reaktionskammer eingeführt wird. Auf der

Oberseite befindet sich eine – durch ein Teflon-Kugelgelenk bewegliche – Schweißelektrode, mit der der Lichtbogen gezündet wird. Die Elektrode sowie der Boden des Ofens und damit indirekt auch der Messingstempel werden mittels einer Wasserkühlung gekühlt. Die Stromstärke wird über einen Schweißgenerator mit Fußpedal variiert. Der Ofen ist in Abbildung 18 gezeigt.



(a) Gesamtansicht des Ofens. Zu sehen sind die Elektrode (Messing oben), die Kühlwasseranschlüsse (blaue Schläuche und Verschraubungen rechts) sowie unten die Bodenplatte (schwarz), durch die der Stempel zugeführt wird.



(b) Messingstempel mit Silicid-Schmelzperle.

Abbildung 18: Verwendeter Lichtbogenofen.

3.2.3 Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIG)

Zum Verschweißen der Niobhülsen wurde eine im Haus hergestellte Vakuum-/Inertgasanlage mit einer Elektrode aus der Wolfram-Seltenerd-Legierung *Lymox*[®] verwendet. Als Inertgas kam Argon bei einem Druck von ca. 500 mbar zum Einsatz. Die Stromstärke beim Schweißen lag bei ca. 20 - 25 A.

3.2.4 Autoklav

Als Autoklaven standen zwei im Haus gefertigte Modelle zur Verfügung.

Zum einen ein aus *Nicrofer*[®] 5219 Nb-alloy 718 bestehender großer Autoklav mit passenden Tieglern aus demselben Material, das äußerst korrosionsbeständig und auch bei hohen Temperaturen (bis ca. 600 °C) und Drücken bis in den Kilobar-Bereich resistent gegen die Reaktion mit und Versprödung durch Wasserstoff ist. Abbildung 19 zeigt diesen Autoklaven.



Abbildung 19: Großer Autoklav aus *Nicrofer*[®] (zerlegt).

Daneben kam ein kleineres, im wesentlichen baugleiches Modell aus *V4A*-Edelstahl zum Einsatz, das zwar leichter in der Handhabung, allerdings nicht für derartig extreme Anforderungen ausgelegt ist.

In beiden Fällen wurden Kupferscheiben zur Abdichtung verwendet.

3.2.5 Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC)

Für Hydrierungsversuche mittels Wärmestromdifferenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) stand eine Anlage der Firma *TA Instruments*, Modell *Q1000* zur Verfügung, die mit einer Hochdruckkammer für Wasserstoffdrücke bis 70 bar ausgerüstet ist (siehe Abbildung 20(b)).

Die Messungen wurden in verkrampten Aluminiumtieglern („*nonhermetic*“) durchgeführt.



(a) Gesamtansicht mit Druckzelle (links vorne).



(b) Detailansicht der Druckzelle. Zu sehen sind die Probenkammer (A) mit Plätzen für Referenz- (B) und Proben-Tiegel (C), sowie eine von drei Verschlusschrauben (D).

Abbildung 20: Verwendetes Wärmestromdifferenzkalorimeter.

Der verwendete Wasserstoffdruck betrug zwischen 1 und etwa 50 bar bei einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Da kein Kühlgas eingesetzt wurde, konnte die gewünschte Abkühlrate von ebenfalls $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nicht über den gesamten Temperaturbereich erreicht werden.

Die Messungen wurden direkt im Anschluss ohne Öffnen der Zelle jeweils einmal mit demselben Setup wiederholt, um zu überprüfen, ob die Reaktion vollständig oder eventuell reversibel verlief und um eine Basislinie zu erhalten. Sofern die Reaktion nicht vollständig war, wurden weitere Durchläufe gestartet.

3.2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, wozu zwei Diffraktometer zur Verfügung standen, die im Folgenden weiter beschrieben werden. Die Proben wurden im Handschuhkasten auf Probenträgern für luftempfindliche Substanzen zwischen zwei Kaptonfolien mit Apiezon-Fett präpariert. Infolge von Verunreinigungen in diesem Fett sind bei nahezu allen Diffraktogrammen Artefakte bei etwa $21,3^{\circ}$ und $23,8^{\circ}$

auf der 2θ -Skala in wechselnder Intensität zu sehen.

Die Auswertung der Diffraktogramme ebenso wie auch die Verfeinerungen nach der Rietveld-Methode^[53] wurden hauptsächlich mit dem Programm *Topas* in den Versionen 2.1 und später 4.2^[54, 55] sowie teilweise mit dem Programmpaket *FullProf*^[56] durchgeführt. Für die Arbeit mit *Topas* wurde der Fundamentalparameteransatz^[57] verwendet und durch Messung eines LaB₆-Standards Gerätefunktionen der Diffraktometer bestimmt. Die Artefakte wurden über Peakphasen angepasst. Zur Anpassung der Daten mit *Fullprof* wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion und zur Beschreibung des Untergrundes je nach Datenqualität eine lineare Interpolation zwischen manuell gesetzten Punkten oder eine polynomielle Anpassung mit bis zu 6 Parametern gewählt.

3.2.6.1 X'Pert Pro

Das *X'Pert Pro*-Röntgendiffraktometer der Firma *PANalytical* besitzt eine fokussierende Bragg-Brentano-Geometrie. Gemessen wurde mit Kupferstrahlung und einem ortsempfindlichen *PIXCell*-Detektor (3,347° Auflösung auf 255 Kanälen). Primärseitig wurde ohne Monochromator und sekundärseitig mit einem Nickelfilter gearbeitet, um die Cu-K _{β} -Strahlung zu filtern. Das Gerät besitzt außerdem variable Divergenz- und Streustrahlblenden sowie primär- und sekundärseitig eine Sollerblende.

Es wurden teilweise Kapillarproben gemessen, wozu das Gerät entsprechend umgebaut werden musste. Der Kapillaraufbau verwendet einen fokussierenden Göbel-Spiegel.

Die Messzeit betrug in der Regel eine Stunde im Winkelbereich von 10 bis 110° 2θ , wobei die Probe rotiert wurde.

3.2.6.2 D8 Advance

Zusätzlich kam (vor allem gegen Ende der Arbeiten) ein *D8 Advance*-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS* zum Einsatz. Dieses Gerät besitzt ebenfalls Bragg-Brentano-Geometrie und eine Kupfer-Röntgenröhre. Auf diesem Gerät kam ein ortsempfindlicher *Lynxeye*-Detektor zum Einsatz, der auf 192 Kanälen eine Auflösung von 2,9° besitzt. Auch hier wurde eine variable Divergenzblende, ein Nickelfilter sowie primär- und sekundärseitige Sollerblenden verwendet.

Auf dem *D8*-Diffraktometer wurde ebenfalls die Probe rotiert, wobei der Messbereich hier mit 8 bis $110^\circ 2\theta$ geringfügig größer war. Die Messzeit betrug auch auf dem *D8* standardmäßig eine Stunde. Zusätzlich wurde bei diesem Gerät eine Energiediskriminierung (Scandium-Diskriminierung) durchgeführt, um den Untergrund zu reduzieren.

3.2.7 Neutronenpulverdiffraktometrie

Die Neutronenpulverbeugungsexperimente wurden am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Dort stand das Hochflussdiffraktometer *D20* zur Verfügung. Dieses flexible und leistungsfähige Diffraktometer ermöglicht neben einem aufwändigen Versuchsaufbau auch die Aufnahme gut aufgelöster Diffraktogramme in kurzer Zeit, wodurch eine sehr gute Zeitauflösung erhalten werden kann, was besonders bei schnellen Reaktionen beziehungsweise nur kurz auftauchenden Intermediaten von hoher Wichtigkeit ist. Die standardmäßig verwendete Konfiguration für die höchste Auflösung arbeitet mit einer Wellenlänge von etwa $1,88 \text{ \AA}$ und einem im Vergleich zu anderen Diffraktometern sehr hohen Fluss von $1,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ sowie einer mittleren Auflösung $\frac{\Delta d}{d}$ von $3 \cdot 10^{-3}$, wobei dieser hohe Fluss durch die räumliche Nähe zum Reaktor ermöglicht wird. Zusätzlich stehen weitere Konfigurationen bei anderen Wellenlängen mit einem bis zu etwa 10 mal höheren Neutronenfluss zur Verfügung, was jedoch zu Lasten der Auflösung geht. Der ortsempfindliche Detektor des Geräts besteht aus 1536 Zellen, die einen 2θ -Bereich von $153,6^\circ$ abdecken. Damit besitzt das *D20* bei gegebener Auflösung die schnellste Zählrate aller reaktorbasierten Neutronendiffraktometer. [58]

Für Raumtemperaturmessungen wurden (gegebenenfalls luftdicht verschlossene) Zylinder aus Vanadium eingesetzt, da dieses Element Neutronen praktisch nicht streut und daher nahezu „unsichtbar“ ist. Für die *in situ*-Messungen wurde ein auf einer Saphir-Einkristall-Druckzelle basierender, in der eigenen Arbeitsgruppe entwickelter Messaufbau verwendet. Hintergrund hierzu ist die Suche nach einem Containermaterial, das unreaktiv gegenüber Wasserstoff unter hohen Drücken ist, selbige aushält und idealerweise keinen oder nur wenig Beitrag zu den Diffraktogrammen liefert. Saphir bietet den zusätzlichen Vorteil der optischen Transparenz, weswegen beispielsweise Farbänderungen während einer Reaktion

direkt beobachtet werden können. Problematisch ist beim verwendeten Versuchsaufbau dagegen, dass insbesondere am Kopf der Zelle durch die aufgeschraubten Dichtungskappen relativ hohe mechanische Kräfte auftreten, die durch die herrschenden Temperaturgradienten beim Aufheizen zusätzlich verstärkt werden. Hierdurch ergibt sich (verglichen mit zum Beispiel metallischen Containermaterialien) eine relativ große Bruchgefahr.

Die Verwendung von Einkristallen basiert auf der Überlegung, dass diese bei Beugungsexperimenten nur diskrete Reflexe im dreidimensionalen Raum zeigen. Daher sollte es möglich sein, eine Orientierung zu wählen, in der im Idealfall kein Reflex der Containerzelle auftaucht. Aufgrund von Gitterschwingungen (Phononen) zeigen die Reflexe in der Realität jedoch Ausläufer und sind „verwaschen“, sodass es *de facto* keine Orientierung gibt, die vollkommen ohne Beitrag des Containers auskommt, weswegen auch bei möglichst guter Positionierung des Kristalls noch wenige Grad auf der 2θ -Skala herausgeschnitten werden müssen. Hinzu kommt, dass diese Ausläufer temperaturabhängig sind und dadurch beim Erhitzen der Probe teilweise unvorhergesehen wachsen. Details zu den Phononen-„Schweifern“ sowie zur verwendeten Zelle sind von Kohlmann *et al.* [59] beziehungsweise Widenmeyer *et al.* [60] beschrieben.

Im Verlauf der eigenen und parallel dazu laufender Arbeiten in der Arbeitsgruppe wurde der Versuchsaufbau weiter optimiert:

- Das bisher als Dichtungsmaterial verwendete Indium eignet sich aufgrund seiner hohen Duktilität vor allem im Hinblick auf die relativ schlechte mechanische Stabilität des Einkristalls zwar gut, jedoch ist die Verwendung bei höheren Temperaturen stark eingeschränkt, da der Schmelzpunkt nur $156,6^\circ\text{C}$ beträgt. Nach Tests mit anderen weichen Metallen wie Gold, Silber und verschiedenen Lötdrähten, konnten schließlich mit Blei gute Ergebnisse hinsichtlich der Dichtigkeit und des Temperaturbereichs erhalten werden. Um den Kristall jedoch mechanisch nicht überzustrapazieren, muss der Bleidraht vor der Verwendung durch Pressen abgeflacht werden.
- Außer Einkristallen, die entlang der kristallographischen c -Achse gezogen waren, wurden auch solche mit verschiedenen Neigungswinkeln getestet. Dies kann bei günstiger Orientierung zu einem nahezu flachen Untergrund führen, jedoch macht sich auch hier der Effekt bemerkbar, dass bei höheren Temperaturen Reflexe auftauchen.

- Neben den anfangs komplett durchbohrten Kristallen wurden vermehrt auch solche mit einer „Sackbohrung“ – also nicht vollständig durchbohrte Kristalle – eingesetzt. Somit muss nur noch die Oberseite mit einer Dichtung versehen werden und die Halterungen für die Füße der Kristalle sind wesentlich leichter anzufertigen.
- Für die Montage der Zelle im nachfolgend beschriebenen Topf wurde eine höhenverstellbare Halterung gefertigt, die zusätzlich in begrenztem Rahmen um die Probenachse drehbar ist, was eine Vororientierung bezüglich der optimalen Position ermöglicht.
- Die im Folgenden beschriebenen Geräte wurden in den Messaufbau implementiert.

Die Zelle wird vor Ort in einem Topf aus Aluminium (siehe Abbildungen 21 und 22) montiert, der als Splitterschutz ebenso wie als Einhausung für den Laser (siehe unten) dient. Wegen der durch den Topf verursachten Streustrahlung wird vor dem Detektor ein Radialkollimator (*radial oscillating collimator*, ROC) verwendet, der nur die Strahlung passieren lässt, die vom Zentrum des Aufbaus (also von der Probe selbst) ausgeht.



Abbildung 21: Aluminiumtopf als Splitterschutz bei der Neutronenbeugung. Zu erkennen sind die Flansche zum Einführen der Laseroptiken und des Pyrometers, die als Kabel- und Gaszuführungen, sowie der als Anschluss für die Absaugung.

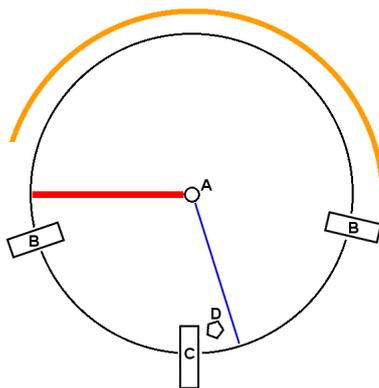
Die Abschottung von der Umgebung ist notwendig, da die Zelle mittels eines Lasers beheizt wird ($2 \cdot 40$ W Diodenlaser, 808 nm, Firma *LNT*) und nach außen dringende Streustrahlung vermieden werden soll. Daneben ist der Anschluss einer Absaugung möglich, um einen leichten Unterdruck zu erzeugen und gegebenenfalls austretendes Wasserstoff-

gas zu entfernen. Ein weiterer Vorteil ist ein deutlich vereinfachter und beschleunigter Probenwechsel, der durch die (nahezu) fixen Positionen aller Bauteile ermöglicht wird.

Der Druck innerhalb der Saphirzelle kann durch eine automatisierte Druckregelung (Firma *Wagner*) zwischen 2 und 400 bar eingestellt werden; die Verbindung zwischen der Zelle und der Druckregelung wird mit einer Metallkapillare (\varnothing ca. 1 mm) hergestellt. Die Temperatur wird über ein Pyrometer (*PL 11 AF 3*, Firma *Keller HCW*) gemessen, wobei die Temperaturkalibrierung – bei einer Emissionskorrektur von 61% – über die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von Palladium nach Dutta und Dayal^[61] vorgenommen wurde. Sie ist durch die folgende Gleichung 6 gegeben, die im Bereich von 25 bis 400 °C (Pyrometeranzeige) gilt:

$$T_{\text{real}} = 8,0(7) \text{ °C} + 0,941(8) \cdot T_{\text{Pyro}} - 0,00029(2) \text{ °C}^{-1} \cdot T_{\text{Pyro}}^2 \quad (6)$$

Der Gesamtaufbau ist schematisch und als Realbild in Abbildung 22 dargestellt. Zusätzlich ist eine Webcam zu sehen, mit deren Hilfe der Aufbau während eines Experiments von außen überwacht werden kann. Hierzu wurde ein Rotfilter aufgebracht, der die Streustrahlung des Lasers und damit eine Überbelichtung verhindert. Die Position der Haltestange wurde während dieser Arbeit variiert und optimiert, weswegen die Darstellung der Kameraposition zwischen Abbildung 22(a) und (b) leicht unterschiedlich ist.



(a) Schema (Blick von oben).



(b) Fotografie.

Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Neutronenbeugung. Dargestellt sind die Positionen der Zelle (A), der Laseroptiken (B), des Pyrometers (C) und der Webcam (D). Im Schema ist zusätzlich die Richtung des Primärstrahls (rot), die Position des Detektors (orange) und die Richtung der Gaszuführung (blau) zu sehen.

Die Bearbeitung und Darstellung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mittels des Programmpakets *LAMP*,^[62] die Auswertung mit *FullProf*.^[56] Die Differenzfourier-Analysen zur Bestimmung möglicher Wasserstoffpositionen wurden mit dem Programm *GFourier* durchgeführt, das Teil des *FullProf*-Programmpaketes ist.

3.3 Verwendete Materialien

Folgende Materialien wurden zur Synthese beziehungsweise als Inert- und Regeneriergas verwendet:

	Element	Hersteller	Reinheit
Metalle	Europium	Gerresheim, Lübeck	99,98 %
	Gallium	ChemPur	99,999 %
	Ytterbium	Alfa Aesar	99,9 %
	Strontium	Alfa Aesar	99,8 %
	Aluminium	Alfa Aesar	99,95 %
	Calcium	Alfa Aesar	99,5 %
	Silicium	ChemPur	99,9999 %
	Niob (Rohr)	E. Wagener / Holdenrieder	99,95 %
	Tantal (Rohr)	Holdenrieder	99,95 %
Gase	Wasserstoff	Praxair	99,9 % / 99,999 %
	Deuterium	Air Liquide	99,8 % (Isotop)
	Argon	Praxair	99,996 %
	Hydrostar (7,5 % H ₂ in Ar)	Praxair	–

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Das in den folgenden Kapiteln 4.1 und 4.2 Beschriebene basiert größtenteils auf bereits veröffentlichten Ergebnissen. [63]

4.1 Hydrierungsversuche von LnGa_2 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$)

4.1.1 EuGa_2

Für die Hydrierungsversuche wurden Proben verwendet, die außer EuGa_2 auch Nebenphasen enthalten. Bei den Synthesen wurde zunächst nur darauf geachtet, dass EuGa_2 die Hauptphase bildet. In der Regel sind solche Proben für erste Experimente ausreichend.

Zunächst wurde die Hydrierung einer Probe untersucht, die laut Rietveld-Analyse aus 75,8(5) Gew.-% EuGa_2 , 4,2(3) Gew.-% EuGa_4 , 5,0(5) Gew.-% Eu_5Ga_9 und 15,0(3) Gew.-% Eu_3Ga_8 besteht. Als Bedingungen wurden 90 bar Wasserstoffdruck und 300 °C für 3 Tage im Autoklaven gewählt.

Als Ergebnis wurde eine Probe erhalten, die lediglich 85,1(8) Gew.-% EuGa_4 sowie 14,9(8) Gew.-% EuH_2 enthielt.

Da ein ähnliches Verhalten, nämlich die Zersetzung bei zu hohem Heizen in eine galliumreiche Verbindung und ein binäres Hydrid, auch von Björling *et al.* [26] für andere Gallide beobachtet wurde, boten sich weitere Experimente bei niedrigeren Temperaturen an.

Zu diesem Zweck wurden Experimente im Wärmestromdifferenzkalorimeter durchgeführt, um in kürzerer Zeit verschiedene Bedingungen testen zu können. Hierbei wurde jeweils bei 50, 25 sowie etwa 1 bar (das heißt, Spülen mit Wasserstoff) auf 180°C geheizt und die Temperatur für 2 Stunden gehalten. Die Zusammensetzungen der Edukte sowie der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Überblick über die Phasenzusammensetzungen vor und nach den DSC-Experimenten mit EuGa_2 .

		Phasenanteil [Gew.-%]			
		p [bar]	Edukt	50	25
Phase	EuGa_2	63,6(5)	36,2(7)	34,3(5)	19,7(4)
	Eu_5Ga_9	5,6(4)	12,5(7)	6,9(6)	5,6(4)
	EuGa_4	17,2(3)	28,8(6)	33,9(5)	41,0(5)
	Eu_3Ga_8	5,8(4)	22(1)	21,7(6)	30,3(5)
	EuO	7,9(2)	–	3,3(4)	3,5(4)

Anhand der Daten lässt sich ablesen, dass sich EuGa_2 auch ohne nennenswerten Wasserstoffdruck zu galliumreichen Verbindungen zu zersetzen scheint. Daher wurden keine weiteren Syntheseveruche mit dem Ziel, eine phasenreine Probe zu erhalten, unternommen. Beispielhaft ist die Wärmestromkurve der Messung bei 1 bar Druck in Abbildung 23 gezeigt.

Beim ersten Durchlauf ist eine Wärmeentwicklung zu erkennen, im zweiten und dritten Durchlauf sind ebenfalls noch kleine Effekte zu sehen. Insgesamt sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Effekte mit einem Maximalwert von rund 0,4 mW nur etwa ein Sechstel beziehungsweise die Hälfte der Effekte bei YbGa_2 respektive SrGa_2 betragen. Für die übrigen Drücke ergeben sich ähnliche Bilder ohne oder mit nur sehr schwach ausgeprägten Wärmeströmen.

Europium(II)-oxid scheint bei höherem Druck durch den Wasserstoff reduziert zu werden und taucht daher nicht mehr (oder nur zu einem sehr kleinen Anteil) in den Proben

nach der Behandlung in der DSC auf. Ebenso fällt auf, dass nach den Zusammensetzungen Europium zu fehlen scheint. Dennoch war mittels Röntgenbeugung keine weitere kristalline Phase zu beobachten, die Europium enthalten könnte. Über den Verbleib des „fehlenden“ Europiums können höchstens Spekulationen angestellt werden, auf die jedoch mangels besonderer Aussagekraft verzichtet werden soll.

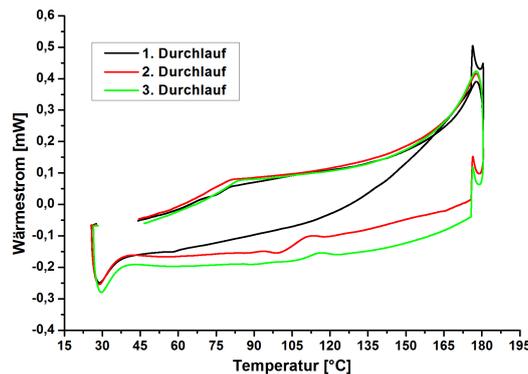


Abbildung 23: Wärmestromkurve von EuGa_2 bei 1 bar Wasserstoff bis 180°C (Haltezeit 2 Stunden). Exotherme Signale sind nach oben gezeichnet.

4.1.2 YbGa_2

4.1.2.1 DSC-Experimente

Die Hydrierungsversuche von YbGa_2 wurden zunächst lediglich im Wärmestromdifferenzkalorimeter durchgeführt. Zur Verfügung standen eine phasenreine Probe sowie eine zweite Probe mit einem Anteil von etwa 4 Gew.-% YbGa_4 als Nebenphase. Als Reaktionsbedingungen wurden einmal 54 bar bei 220°C für 2 Stunden und 25 bar beziehungsweise 5 bar bei 180°C für 2 Stunden gewählt.

Bei den verschiedenen Wasserstoffdrücken ist jeweils eine exotherme Reaktion zu beobachten. In Abbildung 24 ist beispielhaft die Wärmestromkurve der Messung bei 54 bar dargestellt.

Entscheidend ist die Tatsache, dass die Signale nur beim Aufheizen, nicht jedoch beim Abkühlen auftauchen, was darauf schließen lässt, dass hier keine reversible Reaktion, sondern ein einmaliges Ereignis auftritt. Dies ist unter anderem typisch für eine Hydrierungsreaktion. [6]

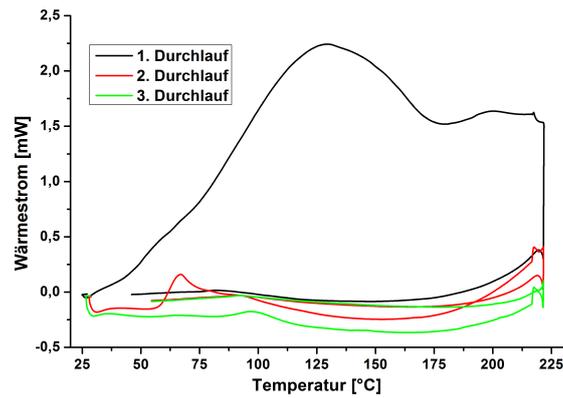


Abbildung 24: Wärmestromkurve von YbGa_2 bei 54 bar Wasserstoff bis 220°C (Haltezeit 2 Stunden). Exotherme Signale sind nach oben gezeichnet.

In allen Fällen ist röntgenographisch die Bildung des pseudokubischen Hydrids $\text{YbH}_{2,67}$ [64] zu beobachten. Daneben treten galliumreiche Phasen wie YbGa_4 , YbGa_5 oder YbGa_6 in wechselnden Anteilen auf, die in Tabelle 12 zusammengefasst sind. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei EuGa_2 ergibt sich bei YbGa_2 – bezogen auf die nominellen Zusammensetzungen – ein Unterbefund an Gallium. Möglichkeiten für den Verbleib sind Reaktionen mit den Aluminiumtiegeln der DSC, das Vorliegen von amorphem Gallium oder dessen Ansammlung in Korngrenzen.

Tabelle 12: Überblick über die Phasenzusammensetzungen nach den DSC-Experimenten mit YbGa_2 .

		Phasenanteil [Gew.-%]		
		p [bar]	54	25
ϑ [$^\circ\text{C}$]		220	180	
Phase	$\text{YbH}_{2,67}$	70,3(5)	5,2(6)	33,7(5)
	YbGa_2	–	25,7(6)	–
	YbGa_4	–	57(1)	6,0(7)
	YbGa_5	–	–	14,4(2)
	YbGa_6	29,7(5)	11(1)	45,9(5)

4.1.2.2 *In situ*-Neutronenbeugung

Um die mögliche Bildung eines Hydrids „ YbGa_2H_2 “ beziehungsweise die Entstehung der in der DSC gefundenen Phasen näher zu beleuchten, wurde zusätzlich ein *in situ*-Neutronenbeugungsexperiment an der Verbindung durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe verwendet, die neben der Hauptphase YbGa_2 (91(2) Gew.-%) noch geringe Mengen an YbGa (9,2(6) Gew.-%) und einer unbekannt Phase enthält. Das Neutronendiffraktogramm bei Raumtemperatur ist in Abbildung 25 gezeigt.

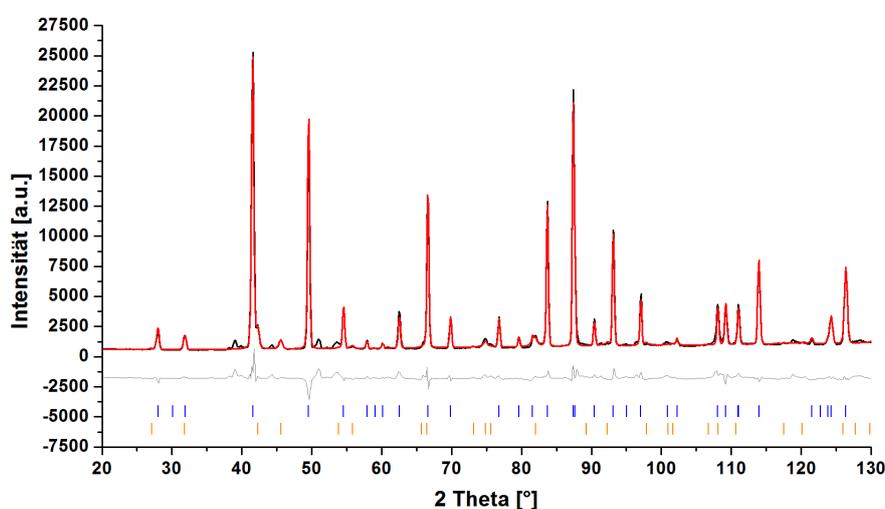


Abbildung 25: Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronenpulverdiffraktogramms ($\lambda = 1,867143 \text{ \AA}$) von YbGa_2 bei Raumtemperatur. Die Bragg-Marker sind von oben YbGa_2 (blau) und YbGa (orange).

Es wurde ein Druck-/Temperatur-Programm angestrebt, bei dem – ausgehend von einem moderaten Druck von etwa 16 bar – zunächst die Temperatur auf etwa $180 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt und anschließend der Druck (in 5 bar-Schritten) sowie die Temperatur weiter erhöht werden sollte, bis eine Reaktion zu beobachten ist. Bei Erreichen eines Drucks von 35 bar musste die Messung jedoch wegen einer Undichtigkeit an der Zelle abgebrochen werden. Bis zu diesem Zeitpunkt konnte keine Reaktion der YbGa_2 -Phase festgestellt werden, jedoch nahm der Phasenanteil von YbGa , wie in Abbildung 26 gezeigt, kontinuierlich ab. Der Anteil von YbGa_2 stieg dagegen leicht an, wobei dies aufgrund des Vorhandenseins der unbekannt Phase, deren Anteil nicht berechnet werden kann, nur von mäßiger Aussagekraft ist.

4.1. Hydrierungsversuche von LnGa_2 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$)

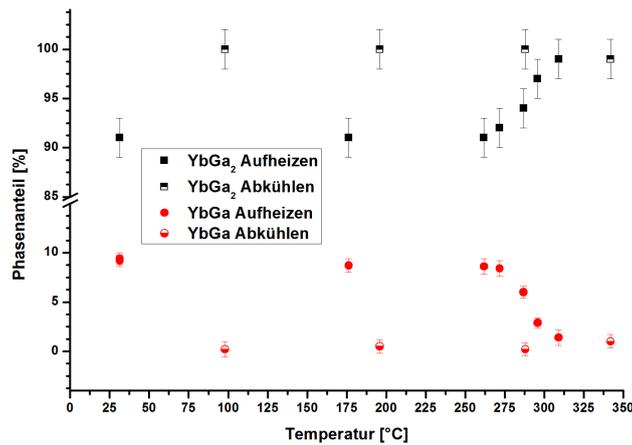
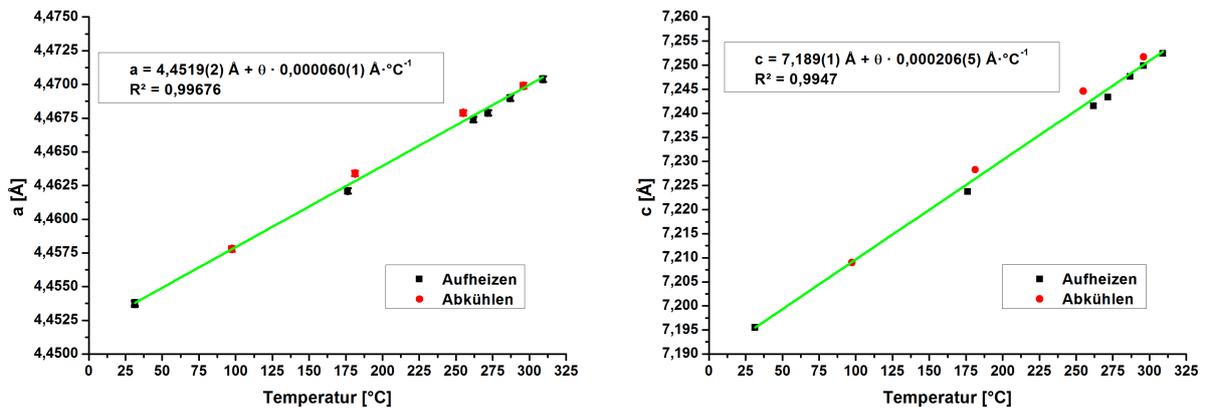
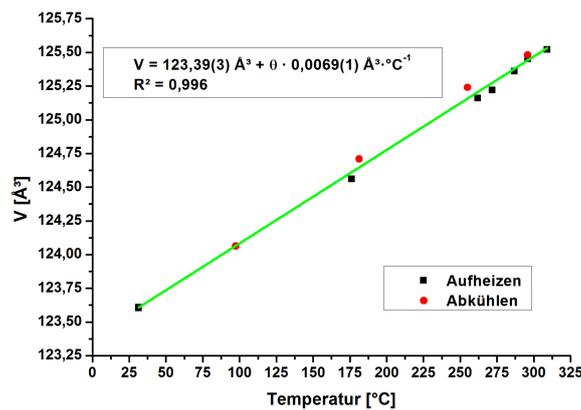


Abbildung 26: Phasenanteil von YbGa_2 und YbGa während der Neutronenbeugung.



(a) Gitterparameter a .

(b) Gitterparameter c .



(c) Volumen.

Abbildung 27: Verlauf der Gitterparameter und des Volumens von YbGa_2 während der Neutronenbeugungsmessung mit jeweiliger Angabe der linearen Regressionsgleichung.

Abbildung 27 auf der vorangehenden Seite fasst die Veränderung der Gitterparameter und des Volumens von YbGa_2 zusammen.

Die dargestellten Parameter zeigen beim Aufheizen und Abkühlen im Wesentlichen einen linearen Verlauf. Dies legt den Schluss nahe, dass die Änderungen ausschließlich auf thermische Effekte zurückzuführen sind und die Struktur keinen Wasserstoff aufnimmt, was ansonsten Sprünge oder Unregelmäßigkeiten hervorrufen würde. Es lässt sich zusammenfassend daher feststellen, dass es zwar – wie auch die DSC-Messungen vermuten lassen – im untersuchten Temperatur-Druck-Bereich kein Hydrid von YbGa_2 zu geben, die YbGa -Phase dagegen zu reagieren scheint. Ob sie jedoch eine hydridische Verbindung bildet oder sich durch Aufnahme von weiterem Gallium (das eventuell in der unbekannt Phase angereichert ist) zu YbGa_2 abreagiert, kann nicht eindeutig beantwortet werden.

4.1.2.3 Struktur von YbGa_6

In allen Wärmestromdifferenzkalorimetrie-Experimenten trat YbGa_6 als galliumreichste Verbindung auf. Die Struktur der Verbindung ist in der Literatur bisher nur unvollständig beschrieben. Sowohl Tagawa *et al.* als auch Pelleg *et al.* haben sie dem PuGa_6 -Typ zugeordnet und zwar die Gitterparameter, jedoch keine genauen Atomkoordinaten bestimmt.^[65, 66]

Bei zwei der DSC-Experimente, nämlich bei 54 bar und 5 bar, waren die Reflexe der YbGa_6 -Phase gut genug von denen der weiteren Nebenphasen getrennt, um trotz der nicht phasenreinen Proben eine Rietveld-Verfeinerung mit annehmbarer Genauigkeit durchzuführen. Mit den Daten von Tagawa *et al.*^[65] als Grundlage, konnten die in der folgenden Tabelle 13 zusammengestellten Werte ermittelt werden. Da es keine Anzeichen für eine Einlagerung von Wasserstoff gibt, beschreiben diese damit die erste verfeinerte Kristallstruktur von YbGa_6 .

Tabelle 13: Überblick über die Strukturparameter von YbGa_6 .

Herstellungsdruck	54 bar		5 bar						
Raumgruppe	$P4/nbm$ (Nummer 125)								
a [Å]	6,0921(3)		6,0890(3)						
c [Å]	7,6590(4)		7,6562(4)						
V [Å ³]	284,25(3)		283,86(3)						
Atomlagen									
Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	B_{eq} [Å ²]	x	y	z	B_{eq} [Å ²]
Ga1	8m	0,477(1)	0,523(1)	0,3396(9)	1,0(2)	0,4750(4)	0,5250(4)	0,3377(4)	1,44(7)
Ga2	4g	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,166(1)		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1691(5)	
Yb	2c	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0		$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	
Besetzung	alle Lagen 100%								
R Bragg	1,93		1,57						
R_{wp}	4,79		2,55						

Die Struktur der Verbindung ist mit Blick in a - und c -Richtung in Abbildung 28 dargestellt, wobei die Koordination von Gallium um Ytterbium hervorgehoben ist.

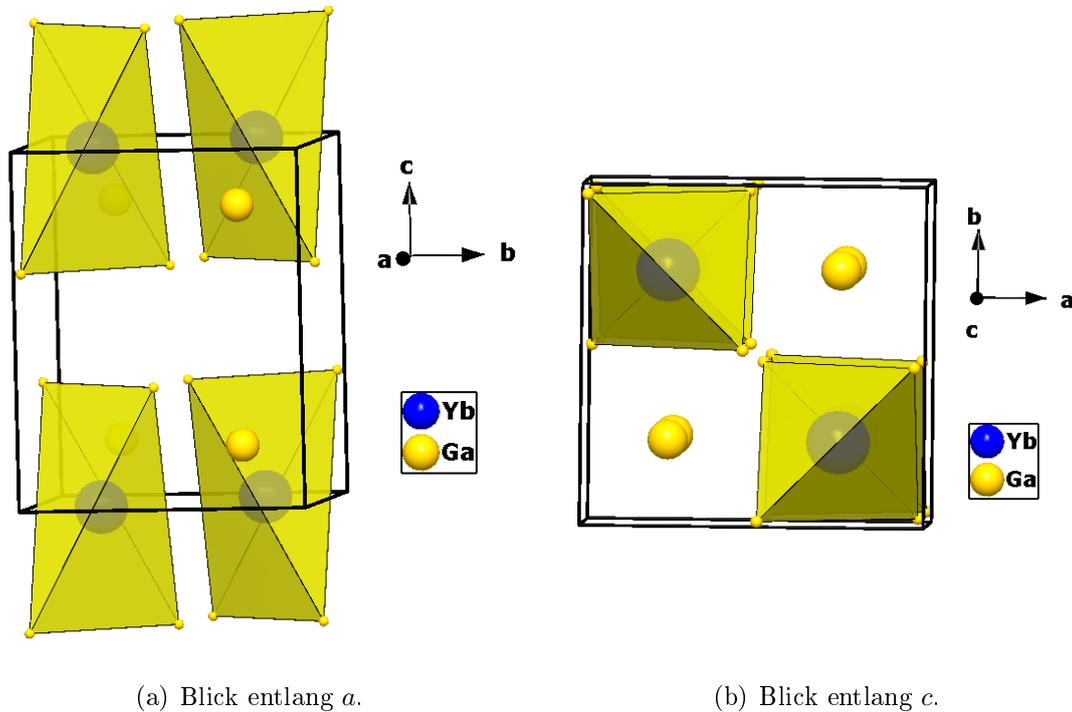


Abbildung 28: Kristallstruktur der Verbindung YbGa_6 .

Wie in der Abbildung gut zu erkennen ist, wird Ytterbium tetraedrisch von Gallium koordiniert, wobei die Tetraeder entlang der c -Achse elongiert sind, woraus sich vier aufgeweitete Bindungswinkel von $129,7(4)^\circ$ und zwei gestauchte Winkel von $73,9(2)^\circ$ ergeben.

Tabelle 14: Atomabstände in YbGa_6 .

Atom 1	Atom 2	d [\AA]	Anzahl
Yb	Ga2	3,254(7)	4
	Ga1	3,301(3)	8
Ga1	Ga2	2,540(8)	4
	Ga1	2,54(1)	1
Ga2	Ga2	2,49(1)	1
	Ga2	3,059(9)	4

Beim Blick entlang der c -Achse fällt auf, dass die Tetraeder, immer gleich orientiert, an zwei Strängen aufgereiht sind, wobei jedoch keine Verknüpfung zwischen ihnen besteht. Die vier übrigen Oktanten werden von einzelnen Galliumatomen ausgefüllt. Diese zeichnen sich durch einen etwas längeren Abstand zu den anderen Atomen aus, wie in Tabelle 14, in der die Atomabstände zusammengestellt sind, zu sehen ist.

Betrachtet man die Koordination aller 12 benachbarten Galliumatome um Ytterbium, so ergibt sich das in Abbildung 29 dargestellte Polyeder. Es lässt sich als einen Quader beschreiben, aus dessen Ober- und Unterseite die Ecken der eben erwähnten Tetraeder herausragen. Somit ergeben sich zwei gegeneinander um 90° verdrehte „Dächer“ oberhalb und unterhalb des Grundkörpers. Es besteht also eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Gyrobifastigium, das jedoch in der Mitte nur eine Ebene und keinen Quader enthalten würde.

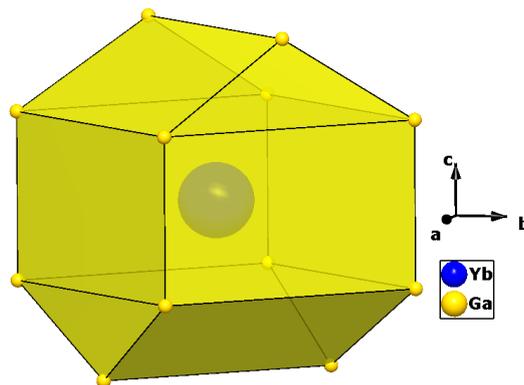


Abbildung 29: Darstellung der 12er-Koordination der Galliumatome um Ytterbium in YbGa_6 .

Für Gallium ergibt sich ein komplexes Netzwerk, das ein hexagonales Muster in der a - und der $[110]$ -Richtung sowie ein oktagonales Muster in c -Richtung aufweist. Die Verknüpfung der Galliumatome ist in Abbildung 30 verdeutlicht. Hierbei fällt auf, dass es sowohl Atome mit drei Partnern (diese sind beim Blick in $[110]$ -Richtung an den Seiten der hexagonalen Flächen zu sehen), als auch solche mit fünf Partnern gibt (an den Spitzen der Flächen, die sie nach rechts und links, vorne und hinten sowie zur Schicht nach oben beziehungsweise unten verknüpfen). Das Auftreten von fünfbindigem Gallium kann als Besonderheit der Struktur festgehalten werden.

Die Abstände zwischen allen Galliumatomen liegen mit rund $2,5 \text{ \AA}$ im selben Bereich wie auch die im polyanionischen Hydrid SrGa_2D_2 (ca. $2,55 \text{ \AA}$; siehe Kapitel 4.2), was auf eine ähnliche Wechselwirkung hinweist. Ebenfalls in diesem Bereich sind die kürzeren Bindungen in α -Gallium (ca. $2,46 \text{ \AA}$), wobei die Abstände auch in anderen Modifikationen bis knapp an 3 \AA heranreichen.^[7] Damit kann dem Netzwerk ein kovalenter Charakter zugeschrieben werden.

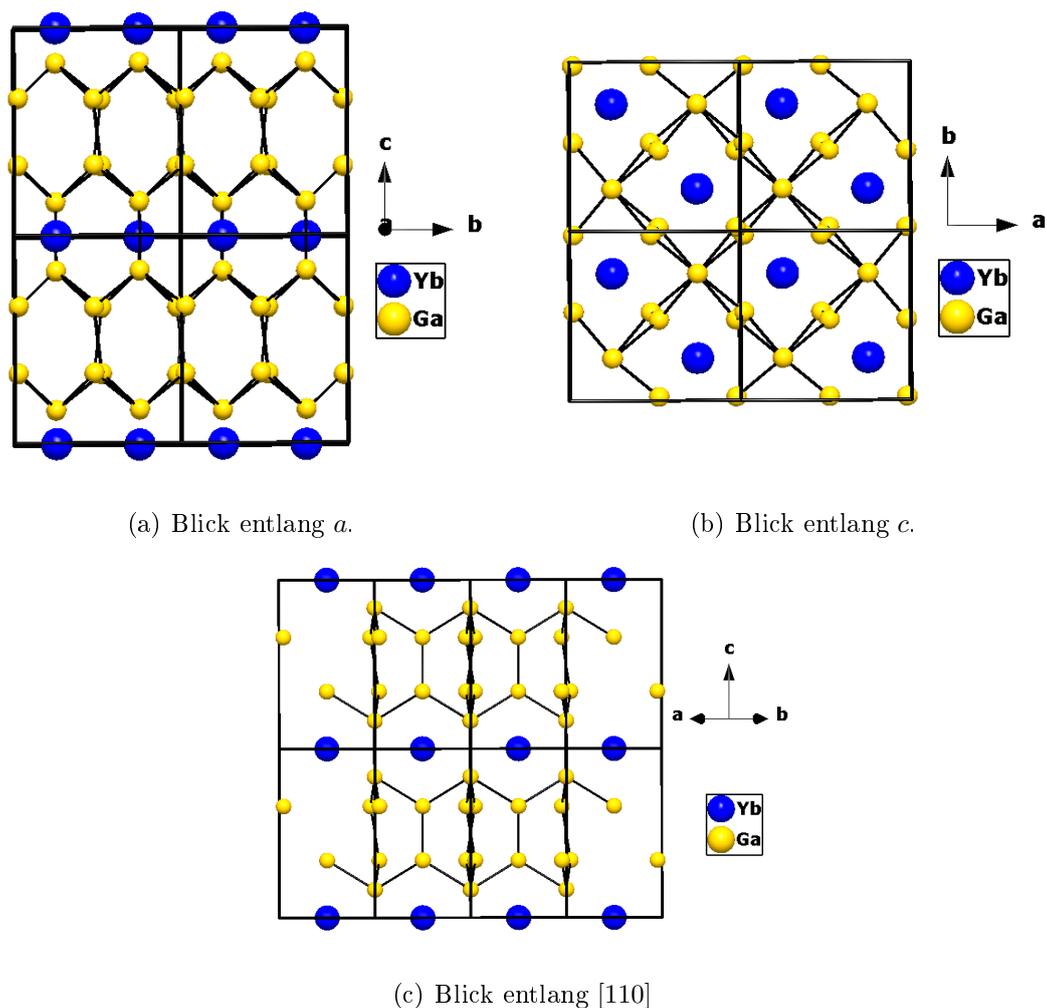


Abbildung 30: Galliumnetzwerk in der Kristallstruktur von YbGa_6 .

Im Vergleich zu anderen Verbindungen des PuGa_6 -Typs weist YbGa_6 offenbar einige Besonderheiten auf, die bereits von Tagawa *et al.* beschrieben wurden.^[65] Zum einen besitzt die Verbindung – entgegen dem erwarteten Trend der Lanthanoidenkontraktion – größere Gitterparameter als das vorhergehende TmGa_6 . Dies deutet darauf hin, dass Ytterbium in dieser Verbindung nicht in der Oxidationsstufe +III sondern eher in der Stufe +II vor-

liegt. Dafür spricht ebenfalls das Verhalten des elektrischen Widerstands der Verbindung, der weder eindeutig zur einen, noch zur anderen Oxidationsstufe passt. Tagawa *et al.* vermuten daher eine Mischung der $4f$ -Elektronen mit den Leitungselektronen. Die zweite Besonderheit der Verbindung ist, dass sie zusammen mit YGa_6 und LaGa_6 im Gegensatz zu den übrigen Lanthanoidhexagalliden Pauli-Paramagnetismus zeigt.

Für Gallium ergäbe sich demnach eine Oxidationsstufe zwischen $-\frac{1}{3}$ und $-\frac{1}{2}$. Damit gehört die Verbindung nicht zu den klassischen Zintl-Phasen, wofür auch das Vorhandensein des fünfbindigen Galliums spricht, das mit dem Konzept nicht erklärt werden kann. Da Gallium aber auch in elementarer Form zur Ausbildung von Ga-Ga-Bindungen neigt, ist die Existenz eines solchen Netzwerks dennoch nicht ungewöhnlich.

4.1.3 Zusammenfassung

Sowohl für das Europium- als auch das Ytterbiumdigallid konnten ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Obwohl Europium und Ytterbium im chemischen Verhalten häufig Ähnlichkeiten zu Strontium zeigen, scheinen beide Verbindungen im Gegensatz zu SrGa_2 zumindest unter den untersuchten Bedingungen kein ternäres Hydrid zu bilden. In beiden Fällen konnten lediglich die binären Hydride und entsprechende galliumreiche Verbindungen gefunden werden. Dies spricht für eine oxidative Zersetzung der Gallide, wie man sie auch von anderen Verbindungen wie Ca_3Ga_5 , Li_3Al_2 oder $\text{SrZn}_{2,17}$ kennt.^[20]

Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als dass auch die von Björling *et al.* untersuchten Verbindungen CaGa_2 , CaIn_2 und SrIn_2 , die wie YbGa_2 im CaIn_2 -Typ kristallisieren, entweder keine Reaktion oder eine Zersetzung in das Erdalkalihydrid und die entsprechende 1:4-Verbindung zeigten.^[26]

Das deutet möglicherweise darauf hin, dass dieser Strukturtyp die Bildung eines polyanionischen Hydrids nicht zulässt (oder zumindest erschwert) und die Bildungsbedingungen dann deutlich verschieden von denen sein müssen, die für die verwandten Strukturtypen AlB_2 (SrGa_2) und CeCu_2 (SrAl_2) nötig sind. Dagegen, dass ausschließlich strukturelle Gründe für die Nichthydrierbarkeit verantwortlich sind, spricht jedoch, dass auch EuGa_2 kein Hydrid bildet, obwohl sein Strukturtyp, der KHg_2 -Typ, sehr ähnlich zum AlB_2 -Typ ist.

4.2 Hydrierung von SrGa₂

4.2.1 Vorversuche

Um die Bedingungen für die *in situ*-Neutronenbeugung so genau wie möglich zu kennen, wurden zusätzlich zu den in der Literatur beschriebenen Daten [26] eigene Versuche in der Hochdruck-DSC und im Autoklaven durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben sind.

4.2.1.1 Hochdruck-DSC

Im Wärmestromdifferenzkalorimeter wurden zunächst Versuche bei 50 bar Wasserstoffdruck und 220 °C für 2 Stunden durchgeführt. Die verwendete Probe enthielt nach Rietveld-Analyse neben 90,3(4) Gew.-% SrGa₂ als Hauptphase auch 1,5(2) Gew.-% SrGa₄ und 8,2(4) Gew.-% Sr₈Ga₇, sowie eine unbekannte, bisher nicht zu identifizierende Phase, weshalb die Angaben zu den Phasenanteilen nicht als absolute Werte zu verstehen sind. Das Diffraktogramm der Probe ist in Abbildung 31 dargestellt.

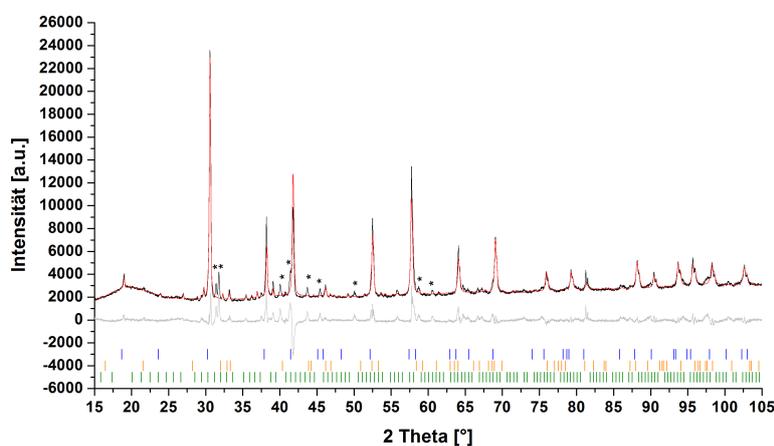


Abbildung 31: Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms (Cu-K_α-Strahlung) von SrGa₂. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrGa₂ (blau), SrGa₄ (orange) und Sr₈Ga₇ (grün). Einige Reflexe der unbekannt Phase sind mit einem Sternchen markiert.

Die Wärmestromkurve (siehe Abbildung 32) zeigt einen zunächst langsamen Reaktionsbeginn bei etwa 120 °C mit einer starken Zunahme der Reaktionswärme ab etwa 180 °C.

Beim zweiten Durchlauf ist keine Abweichung von der Basislinie zu erkennen, was dafür spricht, dass die Reaktion bereits vollständig abgelaufen und nicht reversibel war. Die ermittelten Werte stimmen gut mit den von Björling *et al.* publizierten Daten von 50 bar und 180 °C überein. [26]

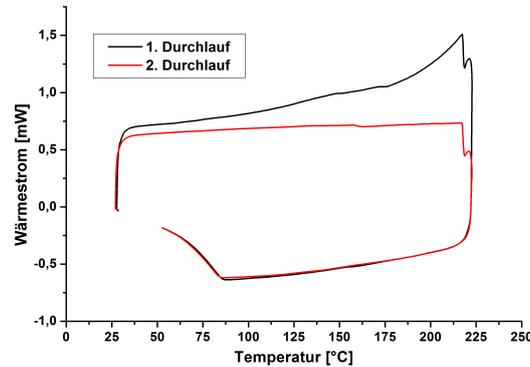


Abbildung 32: Wärmestromkurve von SrGa₂ bei 50 bar Wasserstoff bis 220 °C (Haltezeit 2 Stunden). Exotherme Signale sind nach oben gezeichnet.

Ein Ausschnitt der Diffraktogramme vor und nach der Hydrierung ist vergleichend in Abbildung 33 gezeigt.

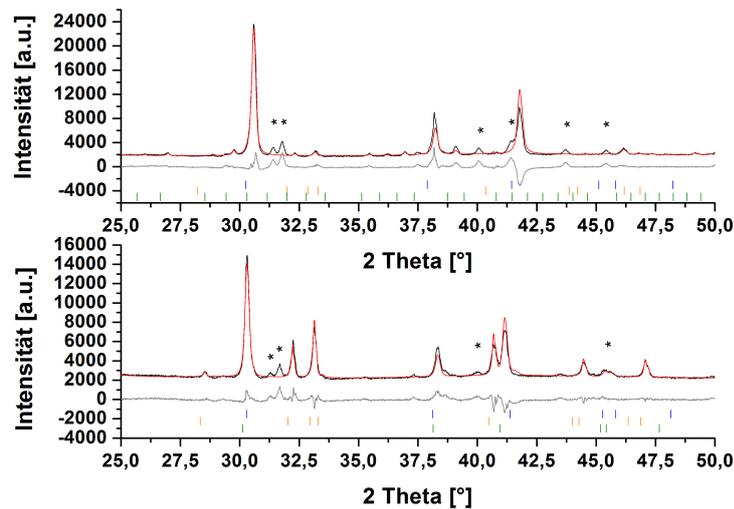


Abbildung 33: Ausschnitt und Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K_α-Strahlung) von SrGa₂ vor (oben) und nach (unten) der Hydrierung in der DSC. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrGa₂ (blau), SrGa₄ (orange) und SrGa₂H₂ (grün). Einige Reflexe der unbekanntten Phase sind mit einem Sternchen markiert.

Anhand des Diffraktogramms nach der Hydrierung ist zu beobachten, dass die unbekannte Phase, obgleich sich ihre Reflexbreiten und -intensitäten minimal verändern, offenbar nicht (oder kaum) mit Wasserstoff reagiert. Dies ist insofern erfreulich, als es trotz verschiedener Versuche mit mehr oder weniger Strontium als nominell nötig wäre, nicht gelang, die Phase zu identifizieren oder ihre Bildung vollständig zu unterdrücken. Eine Rietveld-Verfeinerung nach Behandlung in der DSC ergab neben der unbekannt Phase die Werte von 4,5(8) Gew.-% für SrGa₂, 36,9(4) Gew.-% für SrGa₄ und 58,6(6) Gew.-% für SrGa₂H₂. Das Ergebnis bestätigt damit die Beobachtungen von Björling *et al.*, dass sich das ternäre Hydrid bei hohen Temperaturen wieder in SrGa₄ und SrH₂ zersetzt.^[26] Dafür spricht auch, dass der Anteil von SrGa₄ deutlich höher ist als vor der Hydrierung. SrH₂ könnte noch amorph vorliegen und daher nicht durch Röntgenbeugung detektierbar sein.

4.2.1.2 Autoklav

Neben den DSC-Untersuchungen wurde ein Versuch mit einer größeren Probenmenge unter sonst gleichen Bedingungen, das heißt, bei 220 °C und 50 bar Wasserstoffdruck, im Autoklaven durchgeführt. Wie erwartet, zeigte sich ein ähnliches Bild für die Phasenverteilung. Die Rietveld-Verfeinerung (Darstellung siehe Abbildung 34) ergab Werte von 9,1(7) Gew.-% für SrGa₂, 34,2(5) Gew.-% für SrGa₄ und 56,7(6) Gew.-% für SrGa₂H₂, sowie die bereits erwähnte unbekannte Phase.

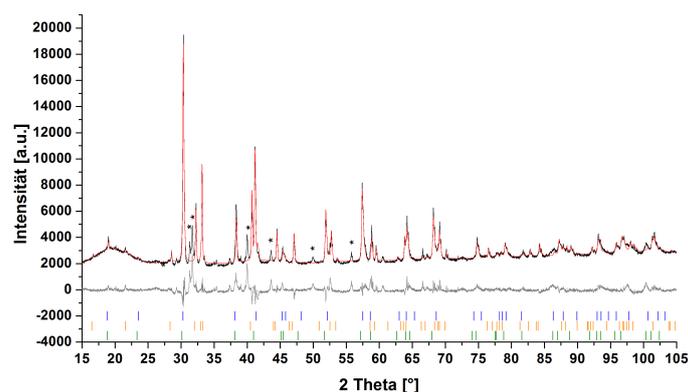


Abbildung 34: Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms (Cu-K_α-Strahlung) von SrGa₂ nach der Hydrierung im Autoklaven. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrGa₂ (blau), SrGa₄ (orange) und SrGa₂H₂ (grün). Einige Reflexe der unbekannt Phase sind mit einem Sternchen markiert.

4.2.2 *In situ*-Neutronenbeugung

Da eines der Hauptziele dieser Arbeit in der Aufklärung von Reaktionspfaden und der Identifizierung von möglicherweise auftretenden Intermediaten liegt, wurde zunächst SrGa₂ mittels *in situ*-Neutronenpulverbeugung untersucht und damit das ursprünglich als Modellverbindung ausgesuchte SrAl₂ ersetzt. Diese Wahl liegt im Wesentlichen in der einfacheren synthetischen Zugänglichkeit begründet (Details dazu siehe Abschnitt 4.3).

Die eingesetzte Probe enthielt neben SrGa₂ noch etwa 1 Gew.-% SrGa₄ und die bereits diskutierte unbekannte Phase. Eine Übersicht über den zeitlichen Verlauf ist in Abbildung 35 als Falschfarbenbild dargestellt, wobei die Reflexe der auftretenden Phasen mit Symbolen markiert sind.

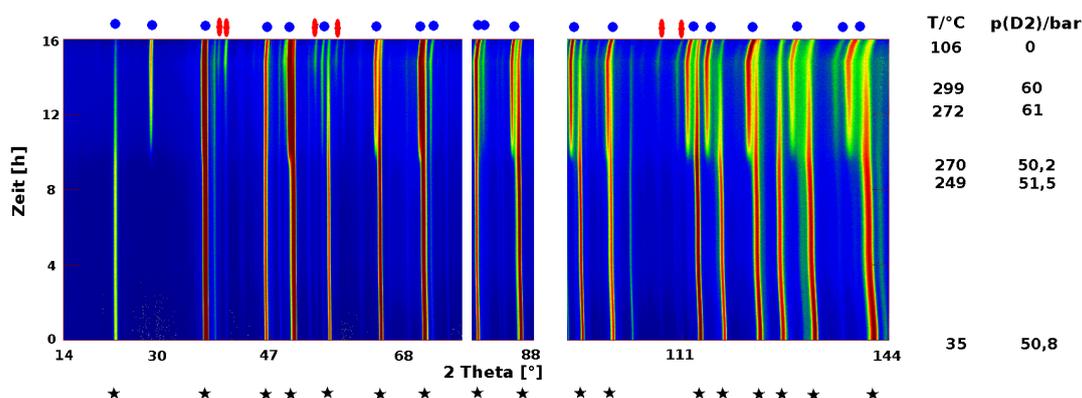


Abbildung 35: Falschfarbendarstellung (rot = hohe Intensität, blau = niedrige Intensität) des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von SrGa₂. Bei etwa 78° und 90° in 2θ befinden sich Einkristallreflexe, die herausgeschnitten wurden. Die Wellenlänge wurde zu $\lambda = 1,86765(5) \text{ \AA}$ bestimmt. Die Zeitauflösung beträgt 2 min/Diffraktogramm. Die Reflexpositionen von SrGa₂ (schwarze Sterne), SrGa₂D₂ (blaue Kreise) und SrGa₄ (rote Ovale) sind markiert. Rechts sind die jeweilige Temperatur und der Druck angegeben.

Aus der Falschfarbenauftragung ist gut zu erkennen, dass die Reflexintensität der Zintl-Phase nach etwas mehr als der Hälfte der Reaktionszeit deutlich abnimmt und gleichzeitig die Reflexe des zugehörigen polyanionischen Deuterids an Intensität gewinnen. Es ist weiterhin zu sehen, dass offenbar keine (kristalline) Zwischenstufe auftritt und schließlich, dass sich gegen Ende des Experiments wiederum SrGa₄ bildet, nachdem die Temperatur etwa 300 °C erreicht hatte.

In der folgenden Abbildung 36 ist die Rietveld-Verfeinerung eines Diffraktogramms zu Beginn der Deuteridbildung dargestellt. Die Temperatur betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 263 °C und die Bildung des Deuterids ist sehr gut an der steigenden Intensität des Reflexes bei ungefähr 30 ° 2θ zu erkennen.

Die Tatsache, dass die Reaktionstemperaturen während der *in situ*-Neutronenbeugung teilweise deutlich höher liegen müssen als bei den Voruntersuchungen, wird bei unseren Experimenten häufig beobachtet. Zum einen liegt dies vermutlich an den im Vergleich zu Autoklav und DSC deutlich größeren Probenmengen, zum anderen jedoch auch an Inhomogenitäten im Temperaturprofil der Saphirzelle, die je nach thermischer Leitfähigkeit der Probe unter Umständen beträchtlich sein können.

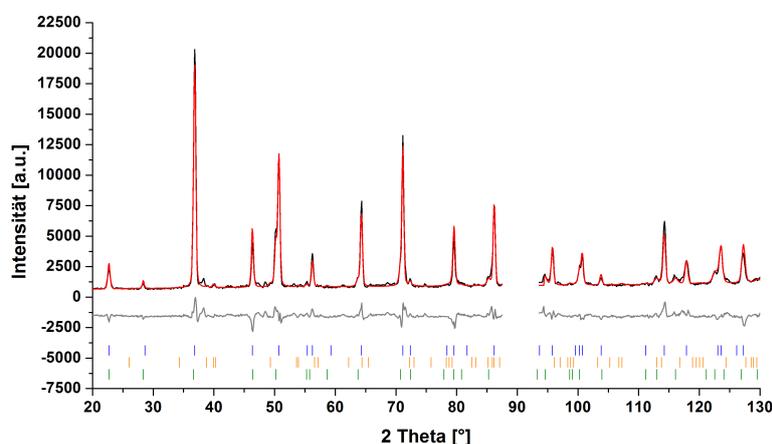


Abbildung 36: Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronendiffraktogramms ($\lambda = 1,86765(5)$ Å) von SrGa₂ zu Beginn der Reaktion (ca. 263 °C). Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrGa₂ (blau, 87,8(7) Gew.-%), SrGa₄ (orange, 1,98(2) Gew.-%) und SrGa₂D₂ (grün, 10,3(8) Gew.-%). Der ausgeschnittene Bereich um etwa 90 ° 2θ beinhaltet den Saphir-Einkristallreflex und wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen. Die Ergebnisse der Verfeinerung finden sich in Tabelle 15 (Seite 62).

Für die Vermutung, dass die Deuterierung von SrGa₂ ohne Zwischenstufen abläuft, spricht ebenfalls das Verhalten der Gitterparameter und des Zellvolumens sowohl von SrGa₂ als auch von SrGa₂D₂. Wie in den nachfolgenden Abbildungen 37 und 38 zu sehen ist, zeigen alle Werte einen nahezu linearen Verlauf. Aufgrund der hohen Streuung der Werte des *c*-Parameters von SrGa₂ beim Aufheizen, wurde dort für die Regression nur die Abkühlkurve berücksichtigt. Ebenso wurde der Ausreißer beim *a*-Parameter des Deuterids

ausgeschlossen (Abbildung 37(b) und (c)). Aus den Steigungen der Bestgeraden bei den Volumina können unter der Annahme einer konstanten Zusammensetzung thermische Ausdehnungskoeffizienten von $0,0029(1) \text{ \AA}^3 \cdot \text{°C}^{-1}$ für die Zintl-Phase SrGa₂ und $0,0050(1) \text{ \AA}^3 \cdot \text{°C}^{-1}$ für das Deuterid SrGa₂D₂ ermittelt werden.

Das Verhalten der Gitterparameter und des Volumens spricht gegen die Möglichkeit, dass vor der Phasenneubildung Wasserstoffgas in die Struktur eingelagert wird. Hierbei wäre eine wesentlich größere als die tatsächlich beobachtete Volumenzunahme zu erwarten, da der Wasserstoff zusätzlichen Platz im Kristallgitter benötigen würde.

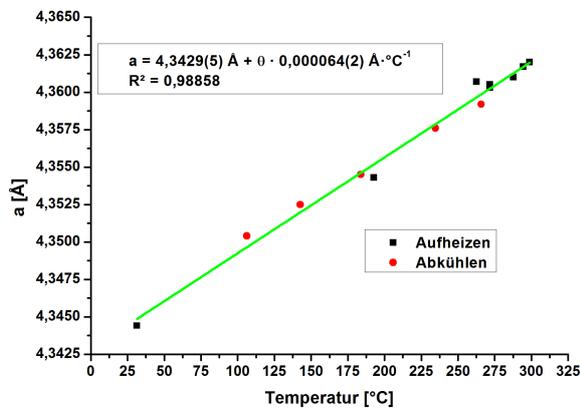
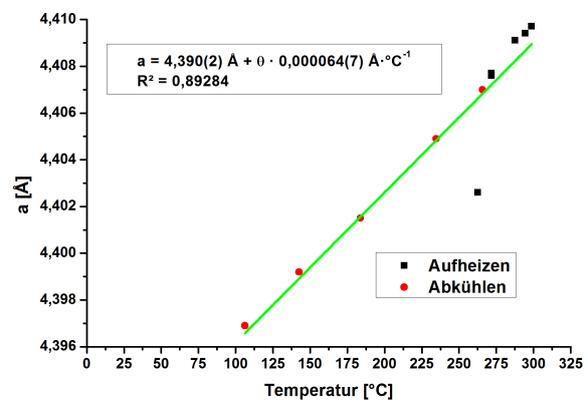
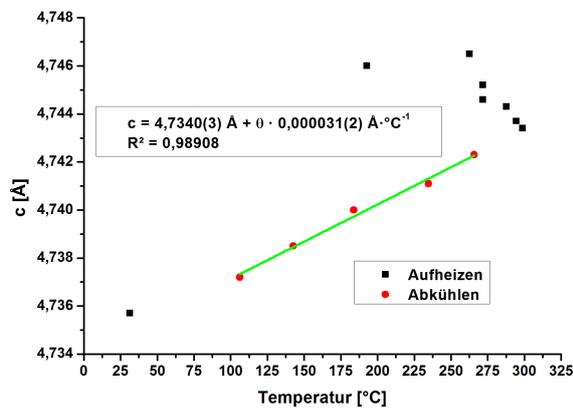
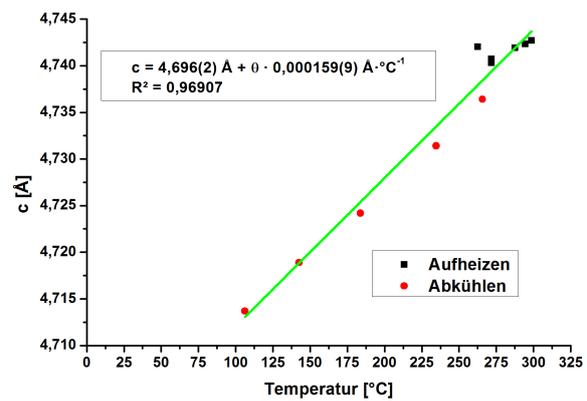
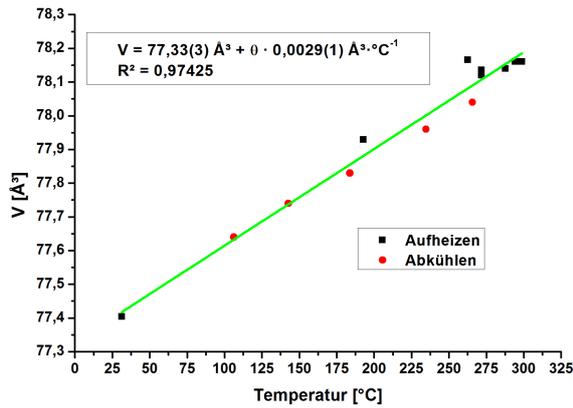
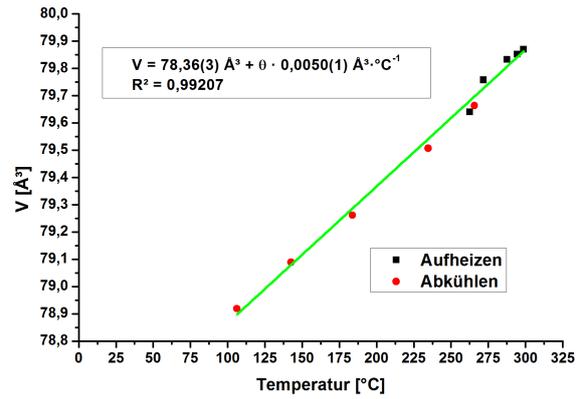

 (a) Gitterparameter a .

 (b) Gitterparameter a .

 (c) Gitterparameter c .

 (d) Gitterparameter c .

Abbildung 37: Verhalten der Gitterparameter von SrGa₂ (links) und SrGa₂D₂ (rechts) während der Neutronenbeugungsmessung mit jeweiliger Angabe der linearen Regressionsgleichung. (*Anmerkung:* Bei (b) und (c) wurden nicht alle Werte für die Regression berücksichtigt.)



(a) Volumen.



(b) Volumen.

Abbildung 38: Verhalten des Volumens von SrGa₂ (links) und SrGa₂D₂ (rechts) während der Neutronenbeugungsmessung mit jeweiliger Angabe der linearen Regressionsgleichung.

Ein Vergleich der Volumina von Zintl-Phase und Deuterid zeigt, dass die Volumenzunahme bei der Phasenneubildung im Bereich von etwa 1-2 % liegt, was dafür spricht, dass eine Wasserstoffeinlagerung einen Sprung oder zumindest einen deutlichen Knick in der Volumen-Temperatur-Kurve der Zintl-Phase verursachen sollte.

Zusammen mit dem Nichtauftreten zusätzlicher Reflexe bei den Beugungsdiagrammen kann schlussfolgernd mit großer Sicherheit angenommen werden, dass die Deuterierung von SrGa₂ als einstufige Reaktion ohne Intermediate und ohne vorherige Aufweitung der Struktur abläuft.

In Tabelle 15 sind die strukturellen Parameter des Deuterids zu drei ausgewählten Zeitpunkten während des Experimentes zusammengestellt. Es ist zu sehen, dass der Wert für die Deuteriumbesetzung leicht unterhalb von 1,0 liegt, was zunächst auf das Vorhandensein von Defekten auf dieser Position hindeutet. Die Differenz ist mit etwa der 3,3-fachen Standardabweichung gerade an der Grenze zu statistischer Signifikanz. In Anbetracht aller experimentellen Unsicherheiten (wie zum Beispiel Temperaturmessung, Temperaturgradienten innerhalb der Probe und intrinsische Fehler der Rietveld-Methode) kann dies jedoch nur als Hinweis auf eine Fehlbesetzung gelten, was mit ergänzenden Methoden überprüft werden müsste, um hier eine sichere Aussage treffen zu können.

Tabelle 15: Überblick über die Strukturparameter von SrGa₂D₂ zu ausgewählten Zeitpunkten während des Experiments.

Parameter	Reaktionsbeginn	Ende Heizen	Ende Experiment
ϑ [°C]	272	299	106
p_{D_2} [bar]	54,5	60	1
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nummer 164)		
a [Å]	4,4077(2)	4,4098(2)	4,3969(2)
c [Å]	4,7409(4)	4,7429(3)	4,7138(2)
Position Sr	1a: 0 0 0		
B(Sr) [Å ²]	2,8(4)	2,5(3)	1,8(2)
Position Ga	2d: $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z		
z (Ga)	0,477(2)	0,474(1)	0,472(1)
B(Ga) [Å ²]	1,2(2)	1,3(2)	0,7(2)
Position D	2d: $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z		
z (D)	0,125(2)	0,120(1)	0,115(1)
B(D) [Å ²]	2,1(3)	2,4(2)	1,6(2)
Besetzung D	0,88(4)	0,90(3)	0,92(3)
d (Sr-Ga) [Å]	3,404(5)	3,396(4)	3,377(3)
d (Sr-D) [Å]	2,613(2)	2,609(2)	2,596(1)
d (Ga-Ga) [Å]	2,554(1)	2,5580(8)	2,5519(8)
d (Ga-D) [Å]	1,67(2)	1,680(9)	1,686(8)
R Bragg	18,8	7,86	6,77

Prinzipiell wäre allerdings – im Gegensatz zu Zintl-Phasen-Hydriden – für polyanionische Hydride keine Fehlbesetzung oder variabler Wasserstoffgehalt zu erwarten. Dies liegt

daran, dass in diesem Fall kovalente Bindungen zum polyanionischen Netzwerk geknüpft werden müssen. Deren Ausbildung erfolgt vermutlich nur in festen stöchiometrischen Verhältnissen, wobei für den Fall das SrGa₂H₂ offenbar ein Gallium-Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 gegeben sein muss. Da in Zintl-Phasen-Hydriden dagegen der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen eingelagert wird, ist hier eine kontinuierliche Aufnahme und damit verbundene variable Stöchiometrie wesentlich wahrscheinlicher (vergleiche hierzu die Diskussion in Kapitel 4.4.3 ab Seite 95).

Auch die anderen Parameter variieren nur leicht, mit einer maximalen Varianz von ebenfalls der 3,3-fachen Standardabweichung für den Lageparameter $z(\text{Ga})$. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Struktur von SrGa₂D₂ weitestgehend unabhängig von äußeren Einflüssen wie dem Deuteriumdruck ist.

Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Phasenanteile von SrGa₂ und SrGa₂D₂ während der Reaktion. Wie zu sehen ist, sinkt (beziehungsweise steigt) der Phasenanteil nach Erreichen der Starttemperatur von etwa 225 °C schnell ab (an) und bleibt dann nahezu konstant. Dennoch läuft die Reaktion nicht vollständig ab, was vermutlich daran liegt, dass die durch den Laser beheizte Fläche kleiner ist, als die mit dem Neutronenstrahl beleuchtete und die Wärmeleitung innerhalb der Probe nicht optimal ist.

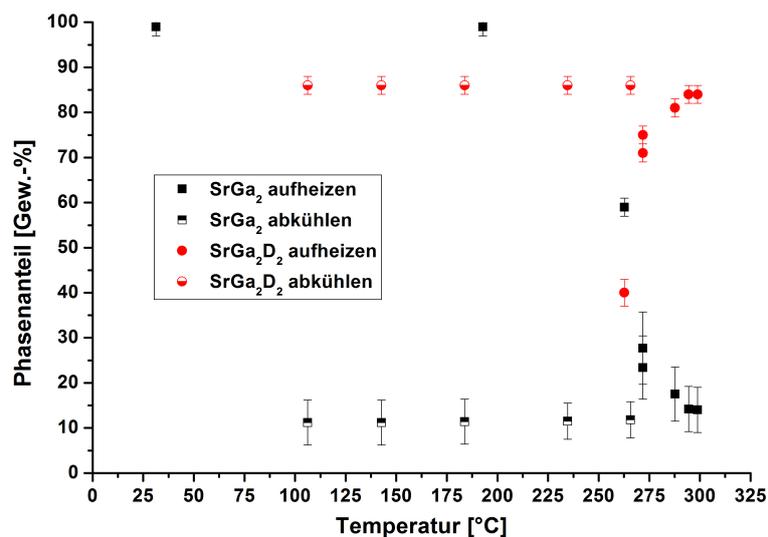


Abbildung 39: Verlauf des Phasenanteils von SrGa₂ und SrGa₂D₂ während der Neutronenbeugung.

4.3 Untersuchung von SrAl_2 und SrAl_2H_2

4.3.1 Synthese von SrAl_2

Trotz der Tatsache, dass das Strontiumdialuminid recht gut untersucht ist und daher neben CaSi als Modellverbindung für die Aufklärung von Reaktionspfaden dienen sollte, ergaben sich während der Arbeit einige Probleme.

Laut Björling *et al.* kann SrAl_2 quantitativ nur über Lichtbogenschmelzen erhalten werden.^[26] Da im eigenen Institut kein Lichtbogenofen zur Verfügung stand, wurde zunächst versucht, die Verbindung mit den etablierten Methoden über Metallampullen zu synthetisieren. Dabei muss die Probe abgeschreckt werden, da SrAl_2 inkongruent schmilzt, wie aus dem Phasendiagramm in Abbildung 40 ersichtlich ist. Als Ergebnis konnte jedoch lediglich ein komplexes Phasengemisch erhalten werden, das die Zielphase nur zu einem kleinen Teil enthält.

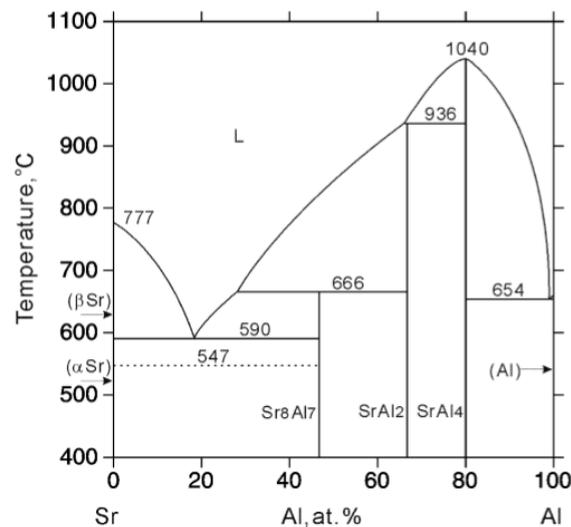


Abbildung 40: Phasendiagramm Strontium – Aluminium nach Wang *et al.* [67]

Im Rahmen einer Vertiefungsarbeit^[68] wurde ein weiterer Ansatz verfolgt. Die Edukte wurden wiederum in einer Metallampulle verschweißt, zum Erhitzen jedoch ein Hochfrequenzofen verwendet, um schnellere Aufheiz- und Abkühlungsraten zu erreichen. Problematisch dabei war jedoch zum einen die Tatsache, dass dieser Ofen grundsätzlich für die Verwendung von offenen Tiegel und zum anderen für höhere Temperaturen ausgelegt ist. Dies hat zur Folge, dass der Messbereich des Pyrometers nicht erreicht wurde und die

Temperatur über die Glühfarbe der Hülse grob geschätzt werden musste.

Auch auf diesem Weg wurden nur Phasengemische erhalten. Im Rahmen eines Tempereschrittes konnte der Phasenanteil von SrAl_2 reproduzierbar auf > 80 Gew.-% gesteigert werden. Proben dieser Reinheit sind in der Regel ausreichend, um erste Experimente zur Hydrierbarkeit, vor allem im Wärmestromdifferenzkalorimeter, durchzuführen.

Als Ergebnis der Versuche in der DSC stellte sich jedoch heraus, dass unter verschiedenen Bedingungen (Drücke, Maximaltemperaturen) keinerlei Reaktion mit Wasserstoff erfolgte. Im Gegensatz zum entsprechenden Gallid scheint hier eine Ähnlichkeit mit den Siliciden zu bestehen, für die bereits bekannt ist, – was auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte (vergleiche Abschnitt 4.4 auf Seite 68) – dass ohne ein Abschrecken bei der Synthese keine Hydrierung der Produkte möglich ist.

Um die Literaturergebnisse dennoch grundsätzlich zu überprüfen, wurden im Zuge einer Syntheseriehe am Lichtbogenofen ebenfalls Proben von SrAl_2 hergestellt. Der Anteil an Zielphase ist mit 58,4(4) Gew.-% geringer als vorher und auch auf diesem Weg entstanden mehrere Nebenphasen, was für die prinzipiell schwierige und einer Optimierung bedürftigen Synthese (insbesondere bei relativ leicht flüchtigen Elementen wie Strontium), nicht untypisch ist. Die Nebenphasen sind im Einzelnen: SrAl_4 (16,4(4) Gew.-%), Sr_5Al_9 (23,1(3) Gew.-%) und Sr_8Al_7 (2,1(2) Gew.-%). Das Diffraktogramm ist in Abbildung 41 zu sehen.

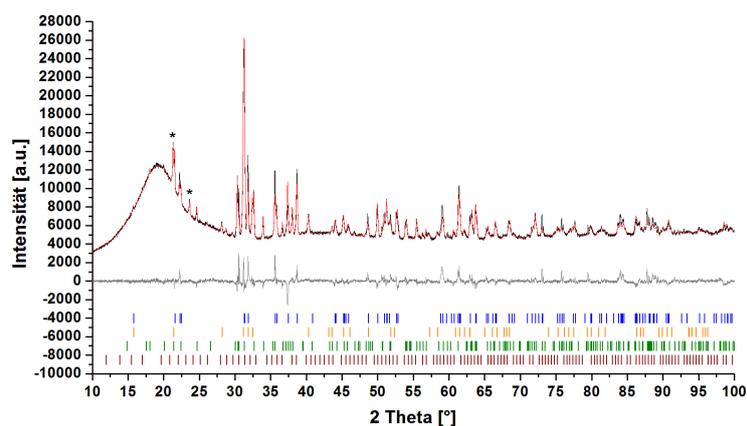


Abbildung 41: Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) von SrAl_2 . Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrAl_2 (blau), SrAl_4 (orange), Sr_5Al_9 (grün) und Sr_8Al_7 (braun). Artefakte sind mit einem Sternchen markiert.

Es fällt auf, dass die zweithäufigste Phase nahe bei der gewünschten 1:2-Stöchiometrie liegt. Durch die Schnelligkeit der Synthese bedingt, kann sich das thermodynamische Gleichgewicht offenbar noch nicht einstellen. Die zweithäufigste Nebenphase besitzt dagegen (verglichen mit der Zielphase) schon den doppelten Aluminiumgehalt. Dies geht konform mit dem oben angedeuteten Problem der Verdampfung von Strontium.

4.3.2 Synthese von SrAl_2H_2

Ein Hydrierungsversuch der Probe aus dem Lichtbogenofen im Autoklaven zeigt, dass trotz des hohen Fremdphasenanteils das bekannte Hydrid SrAl_2H_2 erhalten werden kann. Erwähnenswert dabei ist, dass bis auf SrAl_4 nach der Hydrierung keine Nebenphase mehr vorhanden ist, wobei dessen Phasenanteil annähernd gleich bleibt. Die Nichthydrierbarkeit der 1:4-Verbindung geht auch konform mit den von Gingl *et al.* veröffentlichten Daten, in denen diese Verbindung parallel zu SrAl_2 und SrAl_2H_2 vorliegt.^[21]

Das Diffraktogramm des erhaltenen Hydrids ist in Abbildung 42 gezeigt. Die Phasenanteile betragen 83,0(3) Gew.-% an SrAl_2H_2 und 17,0(3) Gew.-% an SrAl_4 . Es scheint sich aus den Nebenphasen also im Wesentlichen das Strontium-Aluminium-Hydrid zu bilden, wobei sich jedoch die Frage stellt, was mit dem überschüssigen Strontium passiert. Eine Erklärung wäre die Bildung von SrH_2 , das möglicherweise amorph vorliegt und daher röntgenographisch nicht detektierbar ist.

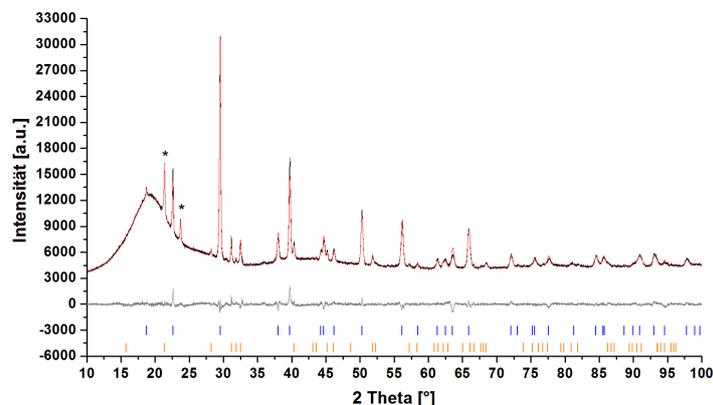


Abbildung 42: Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms (Cu-K_α -Strahlung) von SrAl_2H_2 . Die Bragg-Marker sind von oben nach unten SrAl_2H_2 (blau) und SrAl_4 (orange). Artefakte sind mit einem Sternchen markiert.

Die folgende Tabelle 16 zeigt eine Übersicht über die verfeinerten Strukturdaten im Vergleich zur Literatur. Wie zu erkennen ist, sind die bestimmten Gitterparameter des Hydrids etwas größer als die des Deuterids. Dies ist wegen des stärkeren thermischen Schwingungsverhaltens des leichteren Protiums gegenüber Deuterium nicht ungewöhnlich und ähnliche Isotopeneffekte kann man häufig auch bei den Atomkoordinaten beobachten.^[69, 70] Zu den von Gingl *et al.* veröffentlichten Parametern für das Hydrid ($a = 4,54283(1) \text{ \AA}$, $c = 4,7215(2) \text{ \AA}$)^[21] besteht jedoch eine Abweichung von etwa 0,16 % nach oben. Beim Positionsparameter von Aluminium beträgt die Abweichung sogar etwa 1,7 %, wobei Gingl hier nur den Parameter für das Deuterid angibt, weshalb ein Vergleich nicht unproblematisch ist. Der Lageparameter des Wasserstoffs kann aus den Röntgen- daten nicht ermittelt werden – ein diesbezüglicher Vergleich ist daher hinfällig.

Tabelle 16: Überblick über die Strukturdaten von SrAl₂H₂ im Vergleich zur Literatur.

Parameter	diese Arbeit	Gingl <i>et al.</i> (SrAl ₂ D ₂) ^[21]	Björling <i>et al.</i> (theor.) ^[26]
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nummer 164)		
a [Å]	4,5355(1)	4,5253(1)	4,5289
c [Å]	4,7297(1)	4,7214(2)	4,7248
V [Å ³]	84,257(4)	83,73(1)	–
Position Sr	1a: 0 0 0		
Position Al	2d: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$		
z (Al)	0,4509(6)	0,4589(7)	0,4614
Position H/D	2d: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$		
z (H/D)	–	0,0976(4)	0,0988
d (Al-D) [Å]	–	1,706(4)	–
d (Al-Al) [Å]	2,6596(8)	2,641(1)	–
d (Sr-D) [Å]	–	2,653(1)	–
R _{wp} [%]	2,459	4,97	–

Die von Björling *et al.*^[26] durch theoretische Rechnungen ermittelten Gitterparameter liegen für die *a*-Achse im Bereich des Hydrids von Gingl und für die *c*-Achse zwischen dem hier ermittelten Wert und der Literaturangabe. Die Abweichung des Positionsparameters von Aluminium ist tendenziell etwas größer. Insgesamt kann die Struktur von SrAl₂H₂ im Rahmen der Röntgendaten bestätigt werden.

4.3.3 Vergleich mit SrGa₂

Der Vergleich mit dem homologen Gallid zeigt zunächst die deutlich schwerere synthetische Zugänglichkeit des Aluminids. Deshalb wurden die *in situ*-Untersuchungen an SrGa₂ vorgezogen. Da bei diesen jedoch keinerlei Hinweise auf potentiell auftretende Intermediate gefunden werden konnten (siehe Kapitel 4.2, Seite 55) und die strukturelle Ähnlichkeit zu SrAl₂ sehr stark ist, wurde – auch in Anbetracht der knappen zur Verfügung stehenden Messzeit – auf *in situ*-Experimente am Aluminid verzichtet.

In diesem Zusammenhang sprechen die Untersuchungen von Gingl *et al.*^[21] ebenfalls nicht dafür, ein anderes Verhalten als das des Gallids zu erwarten. Die Gruppe führte zwar *in situ*-Röntgenbeugungsexperimente durch, konnte dabei aber ebenfalls nur die direkte Umwandlung von SrAl₂ zu SrAl₂H₂ beobachten. Weitere Verbindungen entstehen erst nach Ende dieses ersten Schrittes. So bildet sich zunächst ein Hydrid mit höherem Wasserstoffgehalt (SrAl₂H_{3,5–4}) und anschließend folgt die Zersetzung zu SrAl₄ und SrH₂. Im Gegensatz hierzu zersetzt sich SrGa₂H₂ jedoch direkt, ohne erst eine weitere Hydrierung zu durchlaufen.

4.4 Hydrierung der Silicide MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu)

4.4.1 Vorbemerkungen

Armbruster stellt in seinen Arbeiten fest, dass die Silicide abgeschreckt werden müssen, damit eine Hydrierung prinzipiell möglich ist. Gründe dafür werden jedoch nicht genannt.^[71, 18] Eine Vermutung ist, dass durch das Abschrecken ein erhöhter Anteil an Fehlstellen im Kristallgitter konserviert werden kann, wodurch die Aufnahme von Was-

serstoff erleichtert wird. Dafür spricht, dass die eigenen, im Lichtbogenofen hergestellten, Proben bereits bei deutlich milderen Bedingungen ($p(\text{H}_2) \approx 50$ bar gegenüber den beschriebenen 90 bar) hydriert werden konnten, als in der Literatur angegeben. Unter dieser Annahme ist jedoch die Synthesevorschrift von Armbruster zumindest fragwürdig, da dort ein längerer Temperschnitt vor dem Abschrecken durchgeführt wird, was aber offensichtlich nicht zu weniger Reaktionsfreudigkeit führt. Die grundsätzliche Beobachtung, dass Proben, die langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, keinerlei Reaktion gegenüber Wasserstoff zeigen, kann allerdings im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Ein weiteres Problem der Arbeiten von Armbruster liegt bei der Strukturaufklärung der Silicid-Hydride von Strontium, Barium und Europium. Während für Strontium die Metall- und Siliciumpositionen angegeben werden, scheitert dies für die Barium- und Europiumverbindung an der zur Verfügung stehenden Datenqualität. In keinem Fall konnten Wasserstoffpositionen angegeben werden, was jedoch bei der Analyse von Röntgenbeugungsdaten auch nicht zu erwarten ist.^[18] Aus diesen Gründen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die entsprechenden Verbindungen jeweils als Hydrid und Deuterid synthetisiert und sowohl mit Röntgen- als auch Neutronenpulverbeugung untersucht, wobei hier lediglich *ex situ*-Methoden zum Einsatz kamen.

Im Gegensatz dazu wurde bei der gut untersuchten Calciumverbindung der Fokus auf die *in situ*-Verfolgung der Deuterierungsreaktion gelegt. Aufgrund der hohen strukturellen Verwandtschaft der Verbindungen ist es jedoch vermutlich möglich, die Ergebnisse auf die entsprechenden anderen Silicide zu übertragen.

4.4.2 Strukturaufklärungen

Alle Hydride und Deuteride wurden aus den entsprechenden Siliciden MSi synthetisiert. Auf deren Diskussion wird jedoch verzichtet, es sei denn, es ergaben sich besondere Auffälligkeiten, die für die entsprechende weitergehende Betrachtung relevant sind.

Anmerkung: Die hohe Intensität des Untergrunds bei den Neutronenmessungen der Hydride ist durch die inkohärente Streuung des Protium-Isotops ^1H verursacht.

4.4.2.1 SrSiH_x

Aus dem Strontiumsilicid konnten sowohl das Hydrid als auch das Deuterid erhalten werden, die beide jeweils mit Röntgen- und Neutronenpulverbeugung untersucht wurden. Generell ist zu bemerken, dass in der SrSi-Probe ein Anteil von SrSi_{2-x} vorhanden ist, welches aber praktisch nicht mit Wasserstoff zu reagieren scheint. Aus diesem Grund ist diese Nebenphase in den hydrierten und deuterierten Proben auch weiterhin zu einem geringen Anteil enthalten.

Untersuchung mit Röntgenpulverbeugung

Die röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen zeigte unter Einbeziehung der Nebenphase eine recht gute Anpassung und ein ansonsten phasenreines Produkt. Neben der Überprüfung der Phasenreinheit wurden die Messungen hauptsächlich verwendet, um die Gitterparameter sowie die Lageparameter der Silicium- und Strontiumatome zu bestimmen, die anschließend als Startwerte bei der Auswertung der Neutronendaten verwendet wurden. Abbildung 43 zeigt die Diffraktogramme für das Hydrid und das Deuterid.

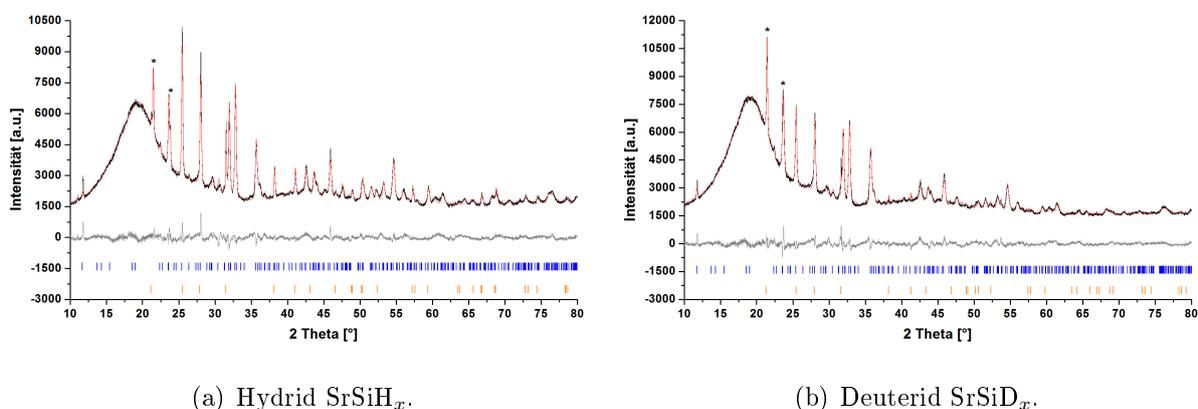


Abbildung 43: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme (Cu-K_α-Strahlung) des SrSi-Hydrids und -Deuterids. Die oberen Bragg-Marker (blau) gehören jeweils zur Hydrid-/Deuterid-Phase, die unteren (orange) gehören zu SrSi_{2-x}. Artefakte sind mit einem Sternchen markiert.

Tabelle 17 zeigt die ermittelten Werte im Vergleich mit den von Armbruster *et al.* veröffentlichten Ergebnissen.^[18] Insgesamt ist eine relativ gute Übereinstimmung der

Literaturdaten mit den eigenen Werten festzustellen. Deshalb sind diese trotz vorhandener Nebenphase eine gute Basis für die Anpassung der aus den Neutronenmessungen erhaltenen Daten und können auch für die Bestimmung der Wasserstoff- beziehungsweise Deuteriumpositionen verwendet werden.

Tabelle 17: Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi im Literaturvergleich.

Parameter		Hydrid	Deuterid	Hydrid ^[18]
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nummer 62)		
<i>a</i> [Å]		15,1125(6)	15,0870(6)	15,1051(5)
<i>b</i> [Å]		3,9571(1)	3,9584(2)	3,95400(8)
<i>c</i> [Å]		12,3510(7)	12,3486(8)	12,3431(3)
V [Å ³]		738,61(6)	737,47(7)	737,20(3)
alle Atompositionen		4c: $x \frac{1}{4} z$		
Sr1	<i>x</i>	0,3430(3)	0,3407(4)	0,3407(3)
	<i>z</i>	0,831(2)	0,828(2)	0,8537(4)
Sr2	<i>x</i>	0,3247(3)	0,3238(4)	0,3253(3)
	<i>z</i>	0,168(1)	0,164(1)	0,1631(5)
Sr3	<i>x</i>	0,3615(2)	0,3600(3)	0,3606(2)
	<i>z</i>	0,493(2)	0,493(2)	0,4933(6)
Si1	<i>x</i>	0,043(1)	0,048(2)	0,0441(11)
	<i>z</i>	0,196(4)	0,194(4)	0,1896(11)
Si2	<i>x</i>	0,041(1)	0,044(2)	0,0444(12)
	<i>z</i>	0,793(4)	0,796(4)	0,7934(12)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 17: Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi im Literaturvergleich (Fortsetzung).

Parameter		Hydrid	Deuterid	Hydrid [18]
Si3	x	0,0380(8)	0,046(1)	0,0419(8)
	z	0,500(6)	0,485(4)	0,5340(9)
B (gekoppelt) [\AA^2]		2,34(5)	3,1(1)	–
R Bragg Hydr./Deut.		2,421	3,126	–
Gew.-% SrSi _{2-x}		16,4(4)	3,6(2)	–

Untersuchung mit Neutronenpulverbeugung

Aus den in Abbildung 44 dargestellten Neutronenbeugungsdaten wurden neben den Gitter- und Lageparametern, die auch bereits durch Röntgenbeugung bestimmt worden sind, zusätzlich die Lageparameter und Besetzungen der Wasserstoffpositionen ermittelt. Hierzu wurden zunächst die Röntgendaten als Startwerte verwendet, angepasst und anschließend durch Differenzfourier-Analyse (*GFourier* [56]) die möglichen Positionen für Wasserstoff bestimmt und verfeinert. Gegebenenfalls wurde die Besetzung manuell auf Vollbesetzung fixiert beziehungsweise die Position wieder entfernt. Da die Verfeinerung zunächst nur Strukturdaten lieferte, die mindestens einen Atomabstand enthielten, der deutlich zu kurz war, um chemisch sinnvoll zu sein, mussten die betroffenen Abstände manuell auf einen plausibleren Wert fixiert werden (Details zu den gewählten Werten siehe in Abschnitt 4.4.2.4, Seite 85).

Die auf diesem Wege erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die thermischen Auslenkungsparameter wurden bei der Auswertung für gleiche Atomsorten gekoppelt, um eine stabilere Verfeinerung zu ermöglichen. Es ist gut zu sehen, dass die Lageparameter für Hydrid und Deuterid im selben Wertebereich liegen, was auch für eine ähnliche Struktur zu erwarten wäre. Bemerkenswert ist dagegen, dass die Besetzung der Wasserstoffpositionen sich zwischen beiden Verbindungen unterscheidet, das heißt,

dass unterschiedliche Positionen als voll- beziehungsweise teilbesetzt verfeinert wurden. Eine genaue Diskussion der Struktur findet sich in Abschnitt 4.4.2.4 ab Seite 85.

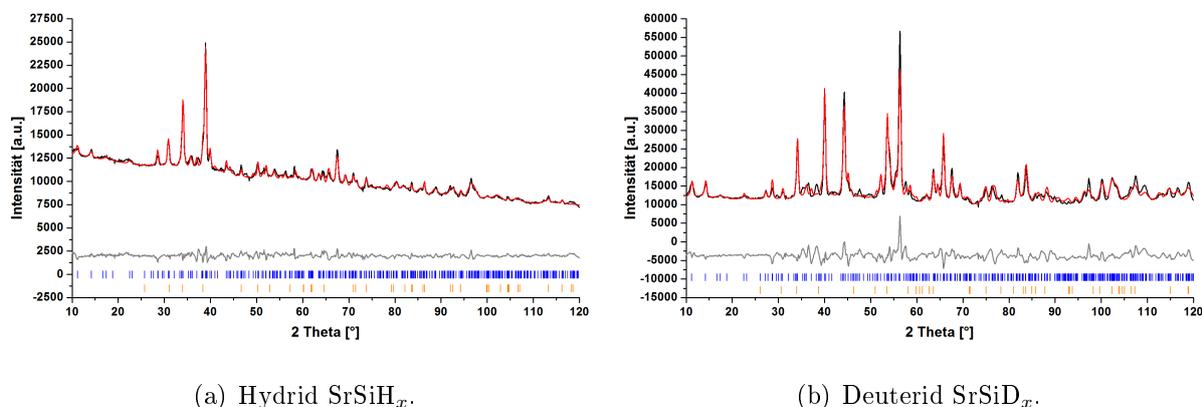


Abbildung 44: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronendiffraktogramme des SrSi-Hydrids und -Deuterids. Die oberen Bragg-Marker (blau) gehören jeweils zur Hydrid-/Deuterid-Phase, die unteren (orange) gehören zu SrSi_{2-x}. Die Wellenlänge der Messungen beträgt $\lambda = 1,8666(4) \text{ \AA}$ für das Hydrid und $\lambda = 1,86693(7) \text{ \AA}$ für das Deuterid.

Tabelle 18: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi. (*Anmerkung:* „Bes.“ bei den Hydridpositionen ist die Besetzung.)

Parameter	Hydrid	Deuterid
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nummer 62)	
a [Å]	15,134(3)	15,095(4)
b [Å]	3,9538(6)	3,9522(9)
c [Å]	12,344(3)	12,328(3)
V [Å ³]	738,6(3)	735,5(3)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi (Fortsetzung).

Parameter		Hydrid	Deuterid
alle Atompositionen $4c: x \frac{1}{4} z$			
Sr1	x	0,3663(3)	0,3513(6)
	z	0,023(1)	0,978(1)
Sr2	x	0,342(1)	0,329(1)
	z	0,343(1)	0,341(2)
Sr3	x	0,337(1)	0,334(1)
	z	0,664(1)	0,666(2)
Si1	x	0,031(2)	0,040(2)
	z	0,0389(1)	0,085(2)
Si2	x	0,5345(1)	0,544(3)
	z	0,1855(1)	0,184(3)
Si3	x	0,0430(2)	0,036(2)
	z	0,692(3)	0,704(2)
H/D1	x	0,296(2)	0,277(1)
	z	0,161(2)	0,175(2)
	Bes.	1	1
H/D2	x	0,694(2)	0,7240(9)
	z	0,485(3)	0,493(2)
	Bes.	0,78(4)	1

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 18: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi (Fortsetzung).

Parameter		Hydrid	Deuterid
H/D3	x	0,748(2)	0,755(1)
	z	0,660(3)	0,668(2)
	Bes.	1	0,86(4)
H/D4	x	0,054(2)	0,033(2)
	z	0,536(2)	0,555(2)
	Bes.	1	0,70(2)
H/D5	x	0,535(3)	0,565(2)
	z	0,5825(2)	0,575(2)
	Bes.	0,46(4)	0,70(4)
H/D6	x	0,49130(8)	0,466(2)
	z	0,0761(1)	0,058(4)
	Bes.	0,48(4)	0,32(2)
B _{Sr} (gekoppelt) [Å ²]		2,3(1)	2,1(2)
B _{Si} (gekoppelt) [Å ²]		2,8(3)	1,6(3)
B _{H/D} (gekoppelt) [Å ²]		1,6(2)	1,4(2)
R Bragg Hydr./Deut.		12,7	14,5
Gew.-% SrSi _{2-x}		5,0(2)	–

4.4.2.2 BaSiH_x

Auch aus dem Bariumsilicid konnten Hydrid und Deuterid erhalten und sowohl mit Röntgen- als auch Neutronenpulverbeugung charakterisiert werden.

Untersuchung mit Röntgenpulverbeugung

Weder im Diffraktogramm des Hydrids noch dem des Deuterids (siehe Abbildung 45) sind im Falle der Bariumverbindung Nebenphasen zu erkennen, wobei aufgrund der Datenqualität die Deuteridmessung diesbezüglich mit Vorsicht interpretiert werden muss. Die Anpassung mit einer einzigen Phase liefert jedoch ausreichend gute Ergebnisse für die Gitterparameter und die Lageparameter von Barium und Silicium, die auch in diesem Fall als Ausgangswerte für die Anpassung der Neutronendaten verwendet wurden.

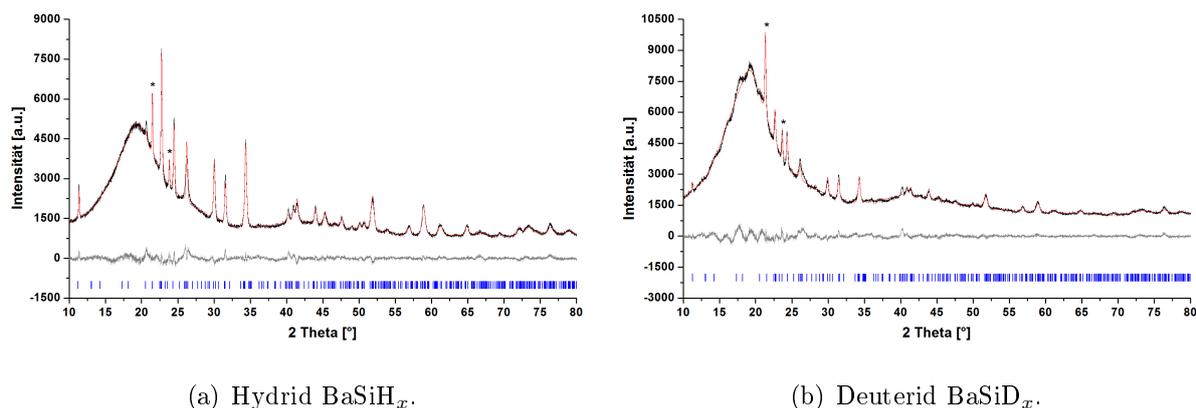


Abbildung 45: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme (Cu-K_α-Strahlung) des BaSi-Hydrids und -Deuterids. Die Bragg-Marker gehören jeweils zur Hydrid-/Deuterid-Phase. Artefakte sind mit einem Sternchen markiert.

Tabelle 19 zeigt die Zusammenstellung der ermittelten Parameter sowie den Vergleich mit den Daten der Veröffentlichung von Armbruster *et al.*, wobei dort nur die Gitterparameter angegeben wurden.^[18] Es ist zu sehen, dass die gefundenen Gitterparameter in der Nähe der veröffentlichten Werte liegen, die Abweichungen allerdings insgesamt größer sind als im Falle der Strontiumverbindung. Da die Armbruster *et al.* zur Verfügung stehenden Daten jedoch offenbar nur von schlechter Qualität waren – was auch an der relativ ungenauen Angabe der Werte zu sehen ist – müssen die Abweichungen nicht zwangsläufig auf ein Problem bei den Verfeinerungen hindeuten.

Tabelle 19: Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi im Literaturvergleich.

Parameter		Hydrid	Deuterid	Hydrid [18]
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nummer 62)		
a [Å]		15,6919(6)	15,657(1)	15,73(15)
b [Å]		4,1256(2)	4,1244(4)	4,13(3)
c [Å]		13,486(1)	13,468(3)	13,43(8)
V [Å ³]		873,06(8)	869,7(2)	872,5
alle Atompositionen		$4c: x \frac{1}{4} z$		
Ba1	x	0,3481(9)	0,346(2)	–
	z	0,8426(9)	0,853(2)	–
Ba2	x	0,346(1)	0,347(2)	–
	z	0,156(1)	0,149(2)	–
Ba3	x	0,344(1)	0,343(1)	–
	z	0,5166(9)	0,519(2)	–
Si1	x	0,045(3)	0,045(5)	–
	z	0,152(5)	0,158(9)	–
Si2	x	0,041(3)	0,039(4)	–
	z	0,803(4)	0,782(5)	–
Si3	x	0,043(4)	0,043(5)	–
	z	0,513(5)	0,50(1)	–
B (gekoppelt) [Å ²]		0,32(5)	-0,4(1)	–
R Bragg		1,800	1,574	–

Untersuchung mit Neutronenpulverbeugung

Analog zur Strontiumverbindung wurde mit den Daten aus der Neutronenmessung der BaSi-Hydride verfahren. Die Messungen sind in Abbildung 46 dargestellt. Es zeigt sich, dass insbesondere beim Deuterid bei etwa $54^\circ 2\theta$ eine deutlich zu erkennende Fehlanpassung vorliegt. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass ausschließlich ein sehr enger Winkelbereich mit den Reflexen (604), (020) und (306) davon besonders betroffen ist, während die übrigen Differenzen deutlich kleiner sind. Auch hier mussten teilweise Abstände manuell fixiert werden, um chemisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

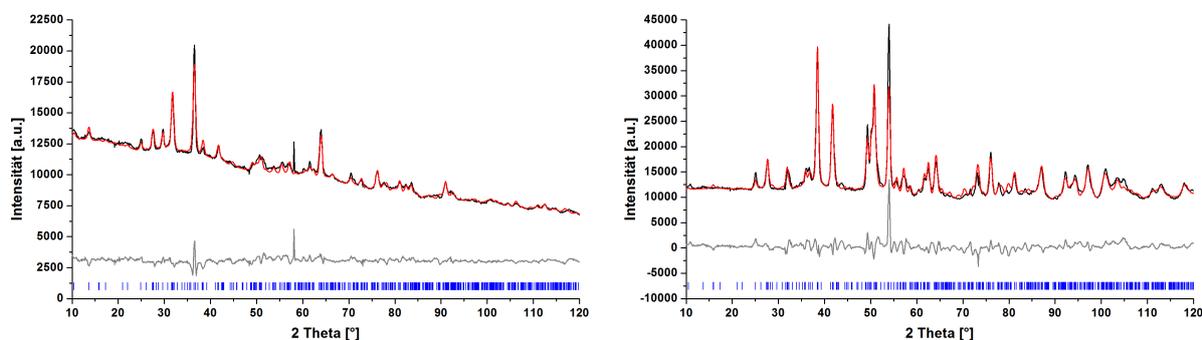
(a) Hydrid BaSiH_x.(b) Deuterid BaSiD_x.

Abbildung 46: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronendiffraktogramme des BaSi-Hydrids und -Deuterids. Die Bragg-Marker gehören jeweils zur Hydrid-/Deuterid-Phase. Die Wellenlänge der Messungen beträgt $\lambda = 1,8665(4) \text{ \AA}$ für das Hydrid und $\lambda = 1,86693(7) \text{ \AA}$ für das Deuterid.

Tabelle 20 zeigt die Übersicht über alle ermittelten Positionen. Wie auch bei der Verfeinerung für die Strontiumsilicidhydride wurden die thermischen Auslenkungsparameter für jede Atomsorte gekoppelt. Lediglich der x -Parameter der H3-Position des Hydrids (in der Tabelle mit * markiert) konnte nicht zusammen mit den übrigen Parametern optimiert werden, da sonst keine Konvergenz erreicht wurde.

Tabelle 20: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi. (*Anmerkungen:* „Bes.“ bei den Hydridpositionen ist die Besetzung. Der mit * markierte Wert konnte nicht mit den übrigen verfeinert werden.)

Parameter		Hydrid	Deuterid
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nummer 62)	
<i>a</i> [Å]		15,699(3)	15,649(4)
<i>b</i> [Å]		4,1197(8)	4,1173(8)
<i>c</i> [Å]		13,479(4)	13,437(3)
V [Å ³]		871,9(3)	865,8(3)
alle Atompositionen $4c: x \frac{1}{4} z$			
Ba1	<i>x</i>	0,332(2)	0,351(2)
	<i>z</i>	0,999(2)	0,992(3)
Ba2	<i>x</i>	0,348(2)	0,337(1)
	<i>z</i>	0,321(3)	0,338(2)
Ba3	<i>x</i>	0,359(2)	0,363(2)
	<i>z</i>	0,653(3)	0,661(2)
Si1	<i>x</i>	0,037(2)	0,058(2)
	<i>z</i>	0,004(2)	0,014(3)
Si2	<i>x</i>	0,559(2)	0,547(2)
	<i>z</i>	0,1967(6)	0,1786(4)
Si3	<i>x</i>	0,049(2)	0,050(2)
	<i>z</i>	0,66934(7)	0,677(2)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 20: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi (Fortsetzung).

Parameter		Hydrid	Deuterid
H/D1	x	0,230(4)	0,262(2)
	z	0,174(6)	0,183(2)
	Bes.	0,48(6)	1
H/D2	x	0,751(2)	0,749(2)
	z	0,488(4)	0,502(3)
	Bes.	0,82(8)	1
H/D3	x	0,758 *	0,762(2)
	z	0,670(3)	0,685(2)
	Bes.	1	1
H/D4	x	0,052(2)	0,050(2)
	z	0,55813(9)	0,534(2)
	Bes.	1	0,82(4)
H/D5	x	0,603(3)	0,535(1)
	z	0,576(3)	0,611(2)
	Bes.	0,54(6)	1
H/D6	x	0,036(2)	0,061(2)
	z	0,1951(6)	0,2110(3)
	Bes.	0,86(6)	0,82(4)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 20: Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi (Fortsetzung).

Parameter	Hydrid	Deuterid
B_{Ba} (gekoppelt) [\AA^2]	2,2(3)	1,9(2)
B_{Si} (gekoppelt) [\AA^2]	2,1(3)	2,5(3)
$B_{\text{H/D}}$ (gekoppelt) [\AA^2]	1,6(3)	3,4(1)
R Bragg	21,1	21,6

4.4.2.3 EuSiH_x

Aus dem Europiumsilicid konnten ebenfalls Hydrid und Deuterid erhalten und mit Röntgenpulverbeugung charakterisiert werden. Die Verwendung von Neutronenpulverbeugung bereitete dagegen einige Probleme, die im entsprechenden Abschnitt diskutiert werden.

Untersuchung mit Röntgenpulverbeugung

Die röntgenographische Charakterisierung des Hydrids und des Deuterids ergab relativ große Abweichungen zu der von Armbruster *et al.*^[18] indizierten Zelle. In Tabelle 21 sind die ermittelten Werte sowie die Literaturwerte zusammengestellt. Die Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme sind in Abbildung 47 gezeigt.

Tabelle 21: Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von EuSi im Literaturvergleich.

Parameter	Hydrid	Deuterid	Hydrid ^[18]
Raumgruppe	$Pnma$ (Nummer 62)		
a [\AA]	14,495(1)	14,466(1)	15,17
b [\AA]	3,9581(3)	3,9586(4)	3,95
c [\AA]	12,091(1)	12,082(1)	11,56

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 21: Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von EuSi im Literaturvergleich (Fortsetzung).

Parameter		Hydrid	Deuterid	Hydrid [18]
V [\AA^3]		693,7(1)	691,9(1)	692,7
alle Atompositionen $4c: x \frac{1}{4} z$				
Eu1	x	0,3359(7)	0,3347(6)	–
	z	0,839(2)	0,838(1)	–
Eu2	x	0,3217(7)	0,3203(6)	–
	z	0,191(1)	0,195(1)	–
Eu3	x	0,3613(5)	0,3621(5)	–
	z	0,509(2)	0,512(2)	–
Si1	x	0,094(2)	0,102(2)	–
	z	0,670(7)	0,665(6)	–
Si2	x	0,058(2)	0,070(3)	–
	z	0,213(5)	0,241(4)	–
Si3	x	0,025(2)	0,026(4)	–
	z	0,505(8)	0,527(5)	–
B (gekoppelt) [\AA^2]		1,3(1)	0,9(1)	–

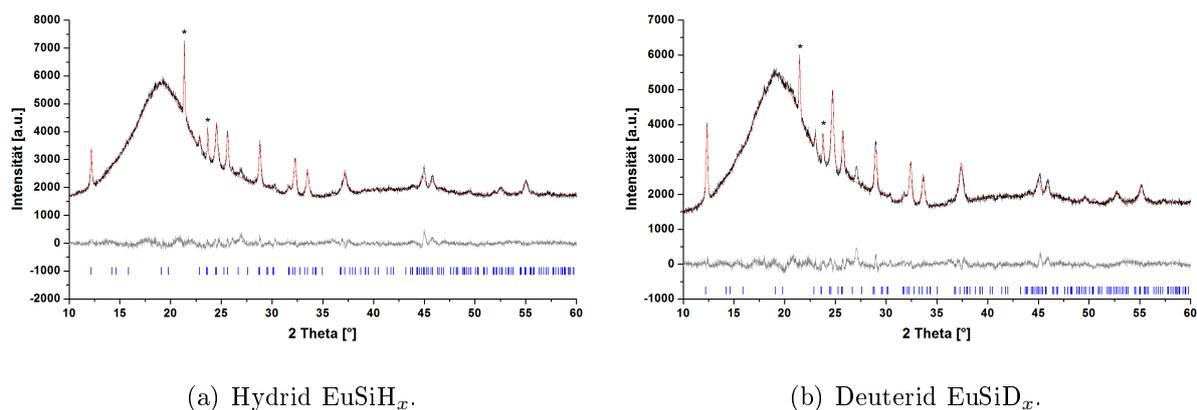


Abbildung 47: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme (Cu-K_α -Strahlung) des EuSi -Hydrids und -Deuterids. Die Bragg-Marker gehören jeweils zur Hydrid-/Deuterid-Phase. Artefakte sind mit einem Sternchen markiert.

Bei den verfeinerten Strukturparametern fällt auf, dass die Daten für das Hydrid und das Deuterid im Wesentlichen konsistent sind. Die etwas größere Zelle des Hydrids ist wiederum nicht ungewöhnlich und mit dem thermischen Schwingungsverhalten des leichteren Isotops zu erklären. Bemerkenswert ist jedoch, dass die in dieser Arbeit gefundene a -Achse im Vergleich mit den Literaturwerten deutlich kürzer ist (ca. 8%), während die b -Achse quasi gleich lang und die c -Achse etwas länger (ca. 4%) ist. Zur Einschätzung der Aussagekraft steht von Seiten Armbrusters allerdings nur die Information zur Verfügung, dass die Datenqualität lediglich zu einer Indizierung ausreichend war. Das Diffraktogramm wird in der Veröffentlichung nicht gezeigt. Zudem lässt auch die Angabe von lediglich zwei Nachkommastellen ohne Fehler eine recht große Unsicherheit seitens des Autors vermuten. [18]

Es kann andererseits festgehalten werden, dass die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Parameter jeweils näher an denen für die entsprechende Strontiumverbindung liegen. Aufgrund der ähnlichen Größen der Europium- und Strontiumatome ist dies prinzipiell auch nicht unerwartet.

Wie jedoch in den Diffraktogrammen zu sehen ist, gibt es sowohl beim Hydrid als auch beim Deuterid bei etwa $27^\circ 2\theta$ Reflexe von geringer Intensität, die nicht mit dem verwendeten Modell angepasst werden können. Selbst mit veränderter Metrik ist keine Einbeziehung in dieses möglich. Somit müsste ein anderes Strukturmodell gewählt werden,

was allerdings aufgrund der sonst großen Ähnlichkeit zwischen den diskutierten Siliciden wenig sinnvoll scheint. Ebenso könnte es sich um eine zweite, nach der Hydrierung auftauchende Phase handeln, da die jeweils verwendeten EuSi-Edukte an der relevanten Stelle keine Reflexe zeigen.

Untersuchung mit Neutronenpulverbeugung

Bei europiumhaltigen Proben besteht für Neutronenpulverbeugungsexperimente das grundsätzliche Problem, dass die natürliche Isotopenmischung (^{nat}Eu) eine sehr hohe Absorption für Neutronen zeigt. Da diese sogar höher als die des Abschirmmaterials Cadmium ist, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden. Hierzu gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten: [72, 73, 74]

- 1) Die Verwendung von isotonenreinem ^{153}Eu reduziert die Absorption erheblich, ist jedoch sehr teuer und daher in der Regel nicht praktikabel.
- 2) Da der Absorptionsquerschnitt wellenlängenabhängig ist und ein Minimum bei $\lambda = 0,72 \text{ \AA}$ aufweist, empfiehlt es sich, eine möglichst kurze Wellenlänge zu verwenden. Am *D20* in Grenoble kann hierzu grundsätzlich mit $\lambda \approx 0,87 \text{ \AA}$ gemessen werden. Bei dem dann verwendeten Setup müssen allerdings Verluste bezüglich Intensität und Auflösung in Kauf genommen werden.
- 3) Eine weitere Verbesserung kann durch die Verwendung von doppelwandigen Probenzylindern erreicht werden, sodass bei gleichem Probenvolumen die durchstrahlte Strecke kürzer wird, was die Absorption zusätzlich verringert.
- 4) Ebenfalls besteht die Möglichkeit, die Probe durch Beimischung eines Inertmaterials zu verdünnen, wodurch zwar die Absorption geschwächt wird, jedoch der Nachteil in Kauf genommen werden muss, dass diese Beimischung irreversibel ist.

Durch eine Kombination der Methoden (zum Beispiel 2) und 3) beziehungsweise 2) und 4)) kann die Messung durchaus gute Ergebnisse liefern. Da kein doppelwandiger Probenzylinder zur Verfügung stand, wurde die Variante 4) mit Aluminiumpulver als Inertmaterial gewählt. Die Messung des Deuterids mit der Anpassung für Aluminium ist in Abbildung 48 dargestellt.

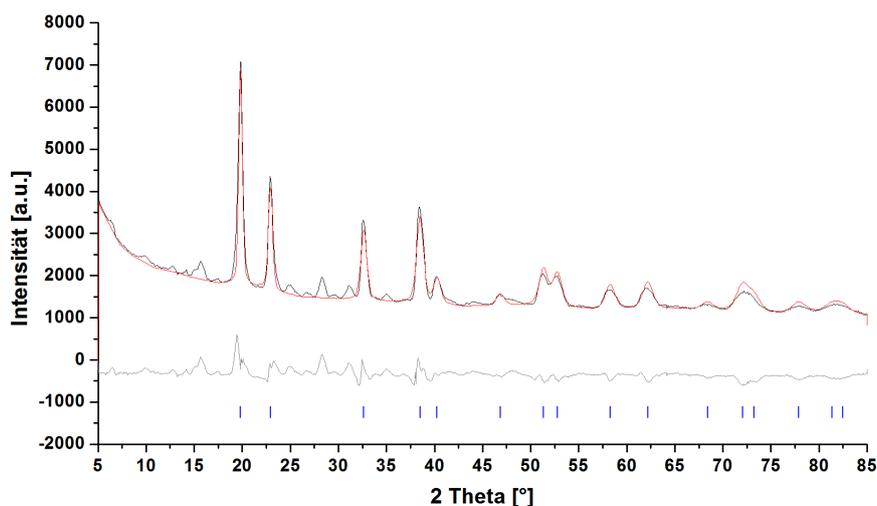


Abbildung 48: Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronendiffraktogramms ($\lambda = 0,8030(2) \text{ \AA}$) von EuSiD_x mit Aluminiumpulver. Die Bragg-Marker gehören zu Aluminium.

Wie deutlich zu sehen ist, besitzen die Reflexe, die nicht vom Aluminiumpulver stammen, insgesamt nur eine sehr geringe Intensität und sie sind erwartungsgemäß relativ breit und dadurch schlecht voneinander getrennt. Aufgrund der Datenqualität ist daher in diesem Fall keine weitere Strukturverfeinerung und insbesondere keine Bestimmung der Wasserstoffpositionen möglich. Eine geringe Chance dazu bestünde vermutlich nur bei der Verwendung der oben erwähnten doppelwandigen Probenzylinder, da so zumindest die Dominanz der Reflexe von Aluminium sowie deren Überlagerung mit den Probenreflexen vermieden werden könnte.

Auf die Messung des Hydrids wurde gänzlich verzichtet, da hier zusätzlich ein höherer Untergrund durch die inkohärente Streuung des ^1H -Isotops zu erwarten ist, was die Auswertung der Daten weiter erschweren würde und somit eine erfolgreiche Strukturlösung für diesen Fall noch unwahrscheinlicher wäre.

4.4.2.4 Diskussion der ermittelten Strukturen

In diesem Abschnitt erfolgt eine Darstellung und Diskussion der für die Hydride und Deuteride von BaSi und SrSi erhaltenen Strukturen. Diese können jedoch bestenfalls als

vorläufig angesehen werden, da die Modelle noch nicht konsistent zu sein scheinen, weshalb – wie bereits beschrieben – einige Atomabstände manuell fixiert werden mussten. Dieser Umstand wird an der entsprechenden Stelle diskutiert. Ursachen liegen vermutlich zum Teil an kleinen Anteilen Nebenphase, die in den Proben enthalten sind, zum anderen möglicherweise auch an der Datenqualität. Hiervon sind insbesondere die Deuteride betroffen, für die nur relativ wenig Messzeit zur Verfügung stand. Insgesamt können die hier dargestellten Modelle jedoch sicherlich als Basis für eine weitergehende Untersuchung der Strukturen dienen. Das Ziel, die von Armbruster *et al.* veröffentlichten Daten^[18] zu komplettieren, konnte daher nur teilweise erreicht werden.

Aus den Besetzungen der Wasserstoffpositionen war es möglich, einen Wasserstoffgehalt zu berechnen. Zwar ist dieser, wie zuvor erwähnt, nur bedingt aussagekräftig; dennoch sind die erhaltenen Werte (im Vergleich mit den von Armbruster *et al.* durch Heißgasextraktion ermittelten Werten) in Tabelle 22 zusammengestellt. Ebenso sind dort die – wegen der besseren Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten – mit Röntgenbeugung ermittelten relativen Volumenzunahmen angegeben, sowie diese auf den Wasserstoffgehalt umgerechnet. Die relative Volumenzunahme ergibt sich dabei zu:

$$\Delta V_{\text{rel.}} = \frac{V_{\text{Hydrid}} - 3 \cdot V_{\text{Silicid}}}{V_{\text{Hydrid}}} \quad (7)$$

und für das Deuterid entsprechend, wobei der Faktor 3 benötigt wird, da die Hydrierung unter Verdreifachung der Elementarzelle vonstatten geht.

Tabelle 22: Übersicht über die aus Neutronendaten ermittelten Wasserstoffgehalte der SrSi- und BaSi-Hydride und -Deuteride im Vergleich mit den von Armbruster *et al.*^[18] bestimmten Werten. Zusätzlich sind die relative Volumenzunahme (aus Röntgendaten) sowie die Zunahme normiert auf den Wasserstoffgehalt angegeben.

Verbindung	x	x ^[18]	$\Delta V_{\text{rel.}}$ [%]	$\Delta V_{\text{rel.}}$ ^[18] [%]	$\Delta V_{\text{rel.}}/x$ [%]	$\Delta V_{\text{rel.}}/x$ ^[18] [%]
SrSiH _{x}	1,57	1,6	10,6	10,5	6,75	6,56
SrSiD _{x}	1,53	–	10,5	–	6,86	–
BaSiH _{x}	1,57	3,4	14,5	14,3	9,24	4,21
BaSiD _{x}	1,88	–	14,2	–	7,55	–

Bei den Strontiumverbindungen zeigt sich – vor allem beim Hydrid – eine recht gute Übereinstimmung zu den Literaturwerten, wobei dies sowohl den ermittelten Gehalt als auch die entsprechenden Volumenzunahmen betrifft. Bei den Bariumverbindungen dagegen beschränkt sich die Übereinstimmung auf die Volumenzunahme. Für das Deuterid kann man zwar die Tendenz erkennen, dass der Wasserstoffgehalt höher ist als bei der Strontiumverbindung, jedoch ist dieser schon nicht mit dem entsprechenden Hydrid konsistent. Da diese über Rietveld-Analyse erhaltenen Daten mit der Qualität der Verfeinerungen stark korrelieren, sind hier insgesamt relativ große Unsicherheiten zu erwarten. Die Ursache liegt darin, dass die Modelle noch nicht ausgereift sind, was sich insbesondere durch die Notwendigkeit ausdrückt, einige Werte zu fixieren, wodurch letztlich auch die Lage- und Besetzungsparameter beeinflusst werden.

Berechnet man die entsprechenden Werte für die Calcium- und die Europiumverbindung nach den von Armbruster *et al.* [18] veröffentlichten Daten, ergeben sich:

- für CaSi: $\Delta V_{\text{rel.}} = 8,4\%$ und $\Delta V_{\text{rel.}}/x = 6,46\%$ mit $x = 1,3$ (ähnliche Werte erhält man auch nach den Daten von Wu *et al.* [43])
- für EuSi: $\Delta V_{\text{rel.}} = 9,8\%$ und $\Delta V_{\text{rel.}}/x = 5,44\%$ mit $x = 1,8$.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Armbruster *et al.* für die Barium- und Europiumverbindung nur schlechte Röntgendaten für die Charakterisierung zur Verfügung standen, [18] wäre es prinzipiell denkbar, dass die Proben auch zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes nur mäßig geeignet waren, da möglicherweise weitere (amorphe) Phasen vorlagen. Insbesondere die Menge an Wasserstoff in der Bariumverbindung scheint unverhältnismäßig hoch zu sein, wobei Armbruster *et al.* dies auf zusätzlich besetzte Wasserstoffpositionen zurückführen, da in der Heißgasextraktionskurve drei Stufen bei verschiedenen Temperaturen zu sehen waren und damit unterschiedlich stark gebundene Atome vorlagen. [18]

Betrachtet man die Werte der auf den Wasserstoffgehalt normierten Volumenzunahme, stellt man fest, dass diese für die Calciumverbindung sowie für das Strontiumhydrid und -deuterid in einem ähnlichen Bereich liegen. Bei der Europiumverbindung ist der Wert etwas kleiner, was bedeutet, dass der Wasserstoffgehalt dort möglicherweise zu hoch geschätzt ist. Die Gitterparameter und das Volumen der Europiumverbindung sind dagegen

vergleichbar mit denen der Strontiumverbindung (genaugenommen sogar etwas kleiner), was grundsätzlich nicht untypisch ist. Daher könnte man auch einen ähnlichen Wasserstoffgehalt erwarten, weswegen der größere Gehalt bei der Europiumverbindung in gewisser Weise widersprüchlich ist.

Bei der Bariumverbindung dagegen scheint keiner der Werte vollständig realistisch zu sein. Der für das Hydrid aus Neutronendaten bestimmte Gehalt von 1,57 dürfte vermutlich deutlich zu klein sein. Der Literaturwert von 3,4 dagegen wäre mehr als doppelt so groß wie bei der Strontiumverbindung, was ebenso kritisch zu sehen ist. Unter der Annahme eines Wertes für $\Delta V_{\text{rel.}}/x$ von ungefähr 6,5 bis 6,6 (also im Bereich der Calcium- und Strontiumverbindung), wäre bei der – eher glaubhaften – relativen Volumenänderung ein Wasserstoffgehalt im Bereich von $x \approx 2,1 - 2,2$ zu erwarten. Hierzu muss jedoch erwähnt werden, dass im aktuellen Strukturmodell lediglich sechs Wasserstoffpositionen besetzt sind. Bei Vollbesetzung aller Lagen käme der damit zu realisierende maximale Wert für den Wasserstoffgehalt auf $x = 2,0$.

Abbildung 50 zeigt die aus den erhaltenen Daten generierten graphischen Darstellungen der Strukturen des Hydrids und des Deuterids von SrSi respektive BaSi. Zusätzlich ist zum besseren Vergleich in Abbildung 49 die äquivalente Ansicht der Struktur des Calciumanalogons gezeigt.

Im Folgenden sollen dann einige Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Strukturen beschrieben werden, wobei auch diese wiederum aus den genannten Gründen nur Tendenzen widerspiegeln und nicht notwendigerweise den tatsächlichen Strukturen entsprechen.

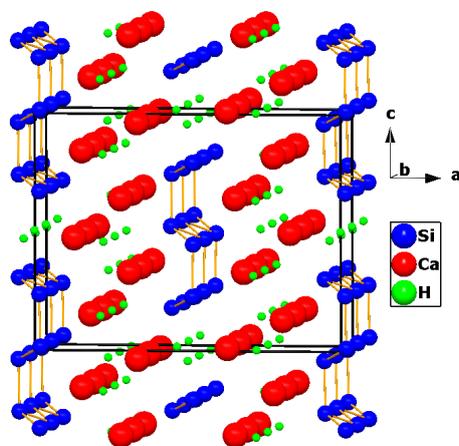


Abbildung 49: Darstellung der Struktur von $\text{CaSiH}_{1,3}$.

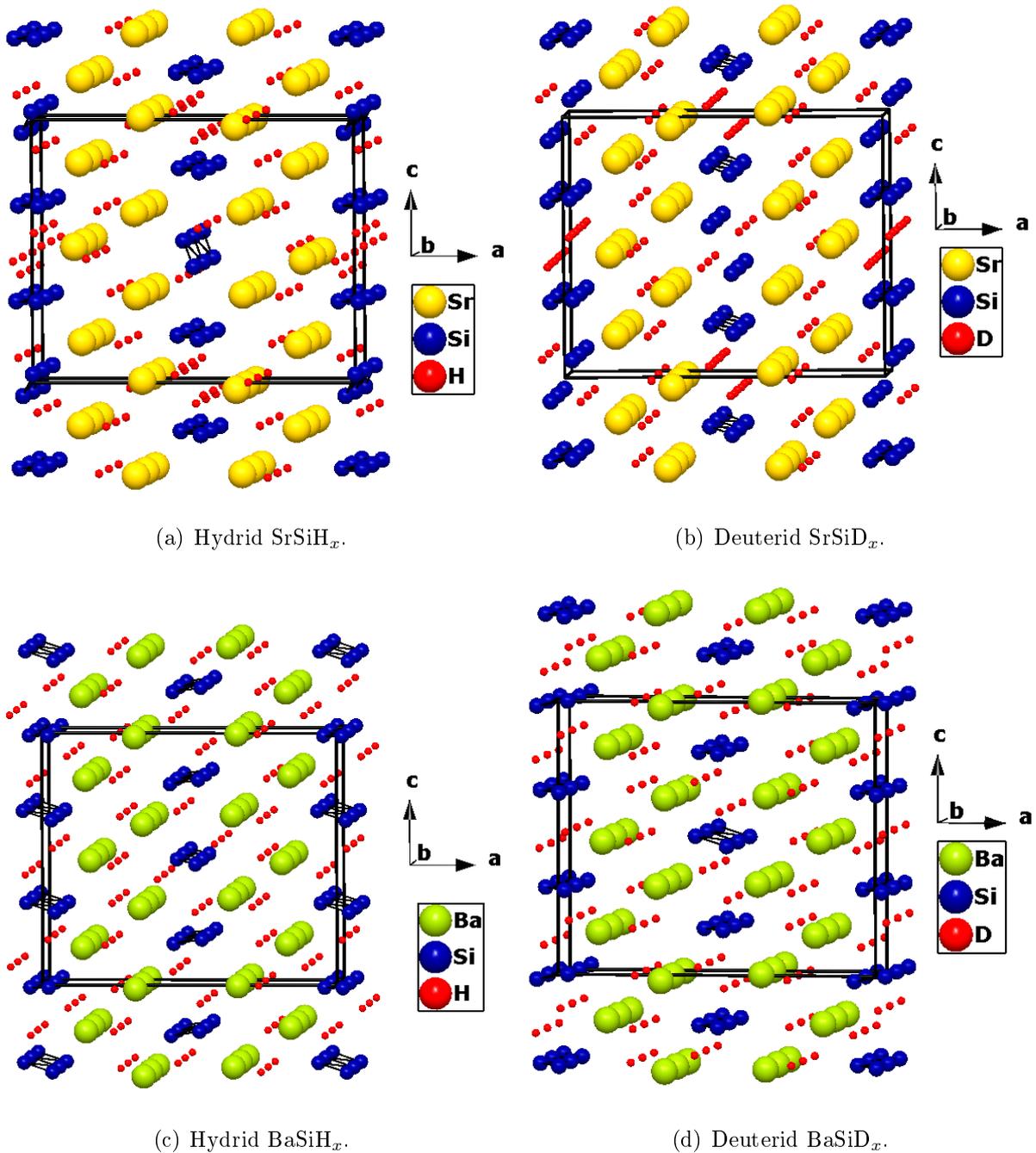


Abbildung 50: Darstellung der Strukturen des SrSi-Hydrids und -Deuterids (oben) sowie der entsprechenden Bariumverbindungen (unten). Bei Siliciumatomen, deren Abstand weniger als $2,78 \text{ \AA}$ beträgt, wurde eine Bindung eingezeichnet.

Betrachtet man die Strukturen, so kann man jeweils am rechten und linken Rand der Elementarzelle eine Schicht aus Siliciumketten und Wasserstoffatomen erkennen. Zur Mitte der Zelle hin folgen Doppelschichten aus Erdalkalimetall- und Wasserstoffatomen

und in der Mitte ist wiederum eine Schicht aus Siliciumketten und Wasserstoffatomen zu sehen. Der Vergleich der Strukturen untereinander zeigt die erwarteten relativ großen Ähnlichkeiten. Hauptunterschiede liegen, insbesondere verglichen mit der Calciumverbindung, bei den Wasserstoff-Silicium-Schichten, während die Erdalkalimetall-Wasserstoff-Schichten im Wesentlichen die gleichen Positionen einnehmen, wenngleich sie nicht mehr parallel laufen, sondern leicht gegeneinander verschoben sind.

Ein Vergleich der drei in der Mitte der Zelle liegenden Siliciumketten macht deutlich, dass diese bei der Calciumverbindung nach links unten, rechts unten und wieder links unten gekippt und untereinander verbunden sind, wobei die höhere Bindigkeit auch wegen der Oxidation durch den eingelagerten Wasserstoff zu erwarten ist (vergleiche Abschnitt 2.2.1, Seite 12). Beim BaSiH_x ist eine prinzipiell ähnliche Verkippung zu sehen, ebenso bei BaSiD_x , wobei dort diejenige der oberen und unteren Kette nur sehr schwach ausgeprägt ist. Beide Verbindungen zeigen eine nahezu äquidistante Anordnung der Ketten. Bei den Strontiumverbindungen ist die mittlere Kette dagegen sehr stark nach rechts gekippt und beim Deuterid scheint sie sogar auseinandergerissen, was vermutlich bei einer zukünftigen Optimierung des Modells keinen Bestand haben dürfte, da dieser Umstand nur bei einer von vier Verbindungen auftaucht. Die beiden anderen Ketten sind im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen ebenfalls nach rechts statt nach links gekippt. Keine der vier Verbindungen zeigt jedoch die vom CaSiH_x bekannte Verknüpfung der Ketten untereinander.

Den höheren Wasserstoffgehalt der Verbindungen verdeutlichen auch die Strukturbilder. Weil sich mit den vier besetzten Atomlagen bei CaSiH_x sogar bei Vollbesetzung nur ein Wasserstoffgehalt von 1,3 pro Formeleinheit realisieren lässt, ist es bei den übrigen Verbindungen zwingend erforderlich, zusätzliche Lagen zu besetzen. Dies führt dazu, dass sich in den Schichten aus Siliciumketten nun immer abwechselnd je eine Kette und eine Schicht Wasserstoff befindet und nicht, wie in der Calciumverbindung, drei (verknüpfte) Ketten und eine Schicht Wasserstoff. Die zusätzlichen Wasserstoffschichten sind vermutlich dafür verantwortlich, dass sich die Siliciumketten nicht mehr untereinander verknüpfen können, was allerdings wiederum dem Modell widerspricht, dass der Wasserstoff vom Zintl-Anion reduziert wird.

Auch wenn die Absolutwerte der Lageparameter aus den genannten Gründen noch nicht

der Realität entsprechen müssen, ist die Tendenz zur Isolierung der Siliciumketten bei allen vier Verbindungen durchaus glaubwürdig, da die Wasserstoffpositionen der untersuchten Verbindungen unabhängig voneinander mittels Differenzfourier-Analyse bestimmt und in die Modelle integriert wurden. Zudem sind die Positionen der Siliciumatome (bestimmt aus Röntgendaten) vergleichbar mit den Literaturwerten. Die aus Neutronendaten erhaltenen Werte stimmen – vermutlich aufgrund der manuellen Eingriffe – zwar nicht mehr ganz überein, liegen jedoch zumindest noch in ähnlichen Bereichen.

Aus den gewonnenen Daten kann nicht endgültig geklärt werden, inwieweit die hier diskutierten Hydride und Deuteride möglicherweise andere Bindungsmechanismen aufweisen, als das Calciumanalogon. Einige der Abstände zwischen Silicium und Wasserstoff wären kurz genug, um eine kovalente Bindung anzunehmen, was hieße, dass diese Hydride möglicherweise in einer Grenzform zwischen Zintl-Phasen-Hydrid und polyanionischem Hydrid vorliegen. Es handelt sich dabei jedoch hauptsächlich um diejenigen Abstände, die manuell festgehalten wurden. Daneben fällt auf, dass besonders beim SrSiD_x einige dieser Abstände wiederum deutlich länger sind als bei den übrigen Verbindungen, was (zusammen mit den aufgelösten Siliciumketten) auch für Probleme bei diesem Strukturmodell sprechen könnte.

In Tabelle 23 sind die aus den Modellen ermittelten Atomabstände, die kleiner als $3,5 \text{ \AA}$ sind, zusammengefasst. Werte, die mit * markiert und für die keine Fehler angegeben sind, wurden – gegebenenfalls mit kleinen erlaubten Variationsbreiten – manuell festgesetzt, um insgesamt glaubwürdigere Ergebnisse zu erhalten. Die hierzu verwendeten Abstände orientieren sich grob an den folgenden üblichen Werten und denen aus CaSiD_x :

- Kovalente Si-H-Bindungen: um $1,5 \text{ \AA}$. [43]
- Si-Si-Bindungen in elementarem Silicium: $2,353 \text{ \AA}$. [7]
- Sr-D-Abstand in SrD_2 : zwischen etwa $2,4$ und $2,9 \text{ \AA}$. [75]
- Ba-D-Abstand in BaD_2 : zwischen etwa $2,5$ und $3,0 \text{ \AA}$. [76]

Konkret wurden Werte von $1,5 \text{ \AA}$ für Si-H-Abstände, $2,0 \text{ \AA}$ für Sr/Ba-H-Abstände und $1,4 \text{ \AA}$ für H-H-Abstände gewählt (ebenso für die Deuteride). Die erlaubten Abweichungen lagen je nach Stabilität der Verfeinerung bei $0,001$ bis $0,05 \text{ \AA}$.

Tabelle 23: Überblick über die Atomabstände (angegeben in Å) der Hydride und Deuteride von SrSi und BaSi. Es sind nur Abstände, die kleiner als 3,5 Å sind, aufgeführt. Werte mit * und ohne Fehlerangabe wurden manuell in engen Grenzen vorgegeben.

Atome	SrSiH _x	SrSiD _x	Atome	BaSiH _x	BaSiD _x
Sr1 – Si2	3,236(9)	3,23(3)	Ba1 – Si2	–	3,47(3)
Sr1 – Si3	3,18(3)	–	–	–	–
Sr1 – H/D1	2,01 *	2,68(3)	Ba1 – H/D1	2,85(8)	2,92(4)
Sr1 – H/D2	2,23(2)	2,29(9)	Ba1 – H/D2	2,44(2)	2,59(2)
Sr1 – H/D3	2,89(3)	2,32(3)	Ba1 – H/D3	2,56(4)	2,75(4)
Sr1 – H/D4 (1)	2,32(1)	2,78(3)	Ba1 – H/D4 (1)	2,86(3)	2,64(3)
Sr1 – H/D4 (2)	2,94(2)	2,80(2)	Ba1 – H/D4 (2)	–	3,14(4)
Sr1 – H/D6 (1)	2,00 *	2,00 *	–	–	–
Sr1 – H/D6 (2)	3,17(6)	3,42(2)	–	–	–
Sr2 – Si1	3,22(3)	3,32(4)	–	–	–
Sr2 – Si3	3,23(3)	3,29(3)	Ba2 – Si3	3,32(3)	–
Sr2 – H/D1	2,35(3)	2,18(3)	Ba2 – H/D1	2,72(8)	2,39(3)
Sr2 – H/D2	2,85(4)	2,46(3)	Ba2 – H/D2	2,72(6)	2,60(4)
Sr2 – H/D3	2,40(2)	2,35(1)	Ba2 – H/D3	2,65(2)	2,60(2)
Sr2 – H/D5	2,87(3)	2,75(2)	Ba2 – H/D5	2,60(3)	2,94(2)
–	–	–	Ba2 – H/D6	2,95(4)	–
Sr3 – Si1	3,20(2)	2,92(3)	Ba3 – Si1	3,31(4)	3,11(3)
Sr3 – Si2	3,34(3)	3,28(4)	Ba3 – Si2	3,16(3)	3,30(2)
Sr3 – Si3	–	3,45(5)	Ba3 – Si3	–	3,40(4)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 23: Überblick über die Atomabstände (angegeben in Å) der Hydride und Deuteride von SrSi und BaSi (Fortsetzung).

Abstand	SrSiH _x	SrSiD _x	Abstand	BaSiH _x	BaSiD _x
Sr3 – H/D1	2,82(2)	2,59(2)	Ba3 – H/D1	2,50(4)	2,85(2)
Sr3 – H/D2	3,08(4)	2,70(3)	Ba3 – H/D2	2,79(6)	2,78(4)
Sr3 – H/D3	2,56(4)	2,36(4)	Ba3 – H/D3	2,86(5)	2,60(3)
Sr3 – H/D5	3,16(5)	–	Ba3 – H/D5	–	2,79(3)
–	–	–	Ba3 – H/D6	2,70(3)	2,47(2)
Si1 – Si1	2,40(2)	3,12(3)	Si1 – Si1	2,37(2)	2,77(3)
Si1 – Si2	3,40(2)	2,85(4)	–	–	–
Si1 – Si3	–	3,47(3)	–	–	–
Si1 – H/D5 (1)	1,50 *	2,01(4)	Si1 – H/D5 (1)	1,50 *	1,72(5)
Si1 – H/D5 (2)	2,28(2)	2,54(2)	Si1 – H/D5 (2)	3,17(4)	2,84(3)
–	–	–	Si1 – H/D6	2,57(3)	2,65(4)
Si2 – Si3	2,30 *	2,33(3)	Si2 – Si3	2,69(3)	2,39(2)
–	–	–	Si2 – H/D1	3,20(7)	–
Si2 – H/D2	3,21(3)	3,50(5)	–	–	–
Si2 – H/D4 (1)	2,75(2)	2,79(3)	Si2 – H/D4 (1)	3,28(2)	2,85(2)
Si2 – H/D4 (2)	3,02(2)	2,95(4)	Si2 – H/D4 (2)	3,437(8)	3,21(3)
Si2 – H/D6	1,50 *	1,94(6)	Si2 – H/D6	1,50 *	1,50 *
Si3 – H/D1	3,17(2)	3,46(4)	–	–	–
Si3 – H/D2	3,42(4)	–	–	–	–
Si3 – H/D4	1,93(4)	1,84(3)	Si3 – H/D4	1,50 *	1,95(4)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 23: Überblick über die Atomabstände (angegeben in Å) der Hydride und Deuteride von SrSi und BaSi (Fortsetzung).

Abstand	SrSiH _x	SrSiD _x	Abstand	BaSiH _x	BaSiD _x
Si3 – H/D5	2,79(4)	2,76(4)	Si3 – H/D5	–	2,85(4)
Si3 – H/D6 (1)	2,50(2)	2,67(4)	Si3 – H/D6	3,06(2)	2,92(3)
Si3 – H/D6 (2)	3,40(4)	3,40(5)	–	–	–
H/D1 – H/D2	2,93(3)	2,99(2)	H/D1 – H/D2	3,26(8)	3,19(4)
H/D1 – H/D3	3,04(3)	2,80(3)	H/D1 – H/D3	2,95(6)	2,75(2)
H/D1 – H/D4	3,38(3)	–	–	–	–
H/D1 – H/D6	3,14(2)	3,21(4)	H/D1 – H/D6	3,06(7)	3,16(4)
H/D2 – H/D3	2,82(4)	2,83(3)	H/D2 – H/D3	2,97(5)	3,25(4)
H/D2 – H/D4	2,20(4)	2,98(3)	H/D2 – H/D4	3,26(5)	3,15(4)
–	–	–	H/D2 – H/D5	3,20(4)	–
H/D2 – H/D6 (1)	3,16(3)	–	–	–	–
H/D2 – H/D6 (2)	–	–	–	–	–
H/D3 – H/D5	3,36(5)	3,09(3)	H/D3 – H/D5	2,74(5)	–
H/D4 – H/D4	2,72(2)	2,60(2)	H/D4 – H/D4	3,06(2)	2,74(3)
H/D4 – H/D6 (1)	1,68(2)	1,72(5)	–	–	–
H/D4 – H/D6 (2)	2,15(1)	1,976(1)	–	–	–
H/D5 – H/D5	3,03(2)	3,34(3)	–	–	–
–	–	–	H/D5 – H/D6	3,40(4)	2,89(2)
H/D6 – H/D6	2,739(2)	2,64(4)	–	–	–

Es fällt auf, dass die Abstände (jeweils verglichen zwischen Hydrid und Deuterid eines Erdalkalisilicids) insbesondere bei den Bariumverbindungen teils relativ große Abweichungen zeigen. Dies kann zum Teil durch die verschiedenen Zellengrößen aufgrund des unterschiedlichen thermischen Schwingungsverhaltens des Hydrid- und des Deuteridions bedingt sein. Zudem dürfte hier ebenfalls ein Zusammenhang mit der noch nicht optimalen Modellierung der Strukturen bestehen. Bei den Bariumverbindungen ist außerdem zu sehen, dass die Abstände insgesamt länger zu sein scheinen, weswegen in der Tabelle deutlich weniger Werte angegeben sind.

Insgesamt liegen die Abstände der Metall- und Siliciumionen mit etwa 2,40 Å bis 3,49 Å in einem Bereich, der von Armbruster *et al.* auch für die Calciumverbindung angegeben wird.

4.4.3 *In situ*-Untersuchung der Bildung von CaSiH_x

Dass der Wasserstoffgehalt in den Hydriden von CaSi variabel ist, wurde in der Literatur bereits beschrieben. Gleiches gilt auch für die Bedingungen, unter denen eine Hydrierung beziehungsweise Dehydrierung stattfindet.^[5, 44] Über mögliche Intermediate und damit über den Reaktionspfad ist bisher allerdings nichts bekannt.

4.4.3.1 Charakterisierung des Edukts

Die zur Hydrierung verwendete CaSi-Probe wurde aus den bereits diskutierten Gründen im Lichtbogenofen synthetisiert. Die röntgenographische Charakterisierung zeigt keinerlei Hinweise auf Fremdphasen, jedoch ist ein Missverhältnis der Intensitätsanpassungen zu erkennen. Hierzu ist zu sagen, dass die MSi-Proben (M = Ca, Sr, Ba, Eu) typischerweise eine relativ starke Texturierung aufweisen. Dies konnte bereits öfter beobachtet und mittels einer Kapillarmessung, in der die Textureffekte nicht auftreten, bestätigt werden.

Der Textureffekt ist sehr gut durch den Vergleich der Abbildungen 51 und 52 zu erkennen, wobei hier besonders der mit einer Raute markierte (040)-Reflex heraussticht.

Mit Hilfe der Simulation von Vorzugsorientierungen kann das Problem jedoch normalerweise auch für Flachpräparate modelliert werden, wobei die Orientierungen (001) und

(010) als ausgezeichnete Richtungen gewählt wurden. Der Effekt dieser zusätzlichen Parameter ist in Abbildung 52 zu sehen. Im Fall der Probe für die *in situ*-Untersuchung bleibt jedoch trotzdem zumindest ein Teil der Fehlanpassung bestehen.

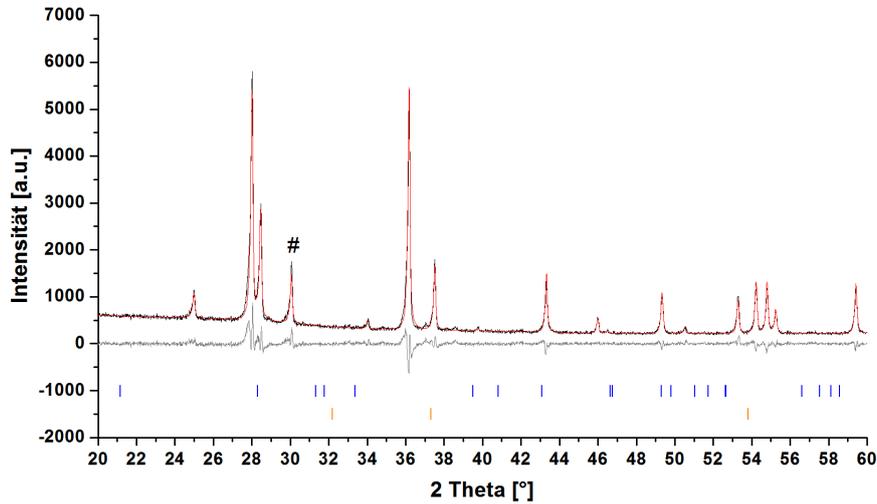
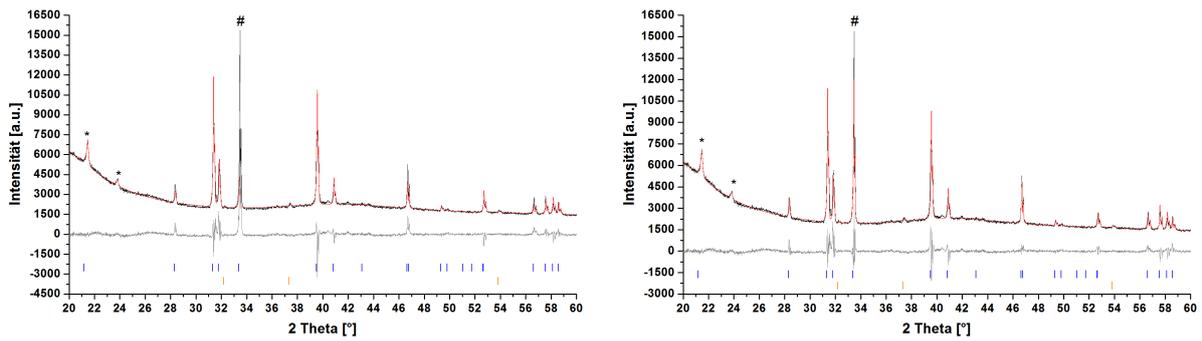


Abbildung 51: Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerungen anhand des Röntgendiffraktogramms (Kapillarmessung, Cu-K α -Strahlung) von CaSi. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten CaSi (blau) und CaO (orange). Der besonders markante Reflex (040) ist mit einer Raute markiert. Durch einen Justagefehler besteht eine Nullpunktverschiebung von ca. 3,3°, weshalb die Bragg-Marker stark verschoben sind.

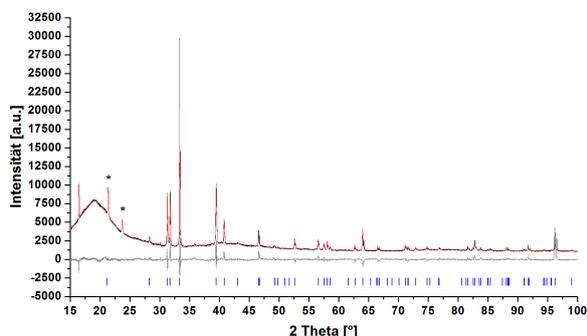


(a) Anpassung ohne Vorzugsorientierung.

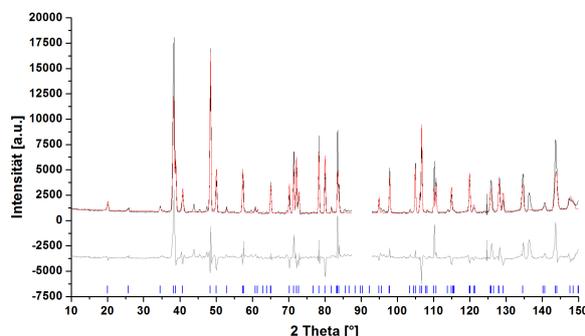
(b) Anpassung mit Vorzugsorientierung.

Abbildung 52: Ausschnitte der Rietveld-Verfeinerungen anhand des Röntgendiffraktogramms (Reflektionsflächpräparat, Cu-K α -Strahlung) von CaSi. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten CaSi (blau) und CaO (orange). Die Artefakte sind mit einem Sternchen und der besonders betroffene Reflex (040) ist mit einer Raute markiert.

Zur Charakterisierung des Edukts wurde neben der röntgenographischen auch eine Raumtemperaturmessung mit Neutronen ($\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$) in der Saphirzelle durchgeführt, wobei bereits ein Deuteriumdruck von $p(\text{D}_2) \approx 54 \text{ bar}$ angelegt war. Auch bei der Neutronenmessung ist eine deutliche Fehlanpassung der Intensitäten zu sehen. Wodurch diese bedingt ist, konnte allerdings nicht geklärt werden, da im verwendeten Modell bereits alle Parameter ausgeschöpft sind. Die jeweiligen Diffraktogramme sind in Abbildung 53 gezeigt. Zum Vergleich sind die ermittelten Strukturdaten in Tabelle 24 zusammengestellt. Wie zu sehen ist, sind die Gitterparameter etwas kürzer als in der Beschreibung von Hellner,^[77] die Atompositionen stimmen jedoch sehr gut mit der ersten Strukturlösung überein. Es sei überdies darauf hingewiesen, dass Hellner bei der Strukturaufstellung eine andere Permutation der Achsen gewählt hat (Angabe laut Literatur: Raumgruppentyp $Cmnc$), die aber der besseren Vergleichbarkeit wegen umgestellt wurde. (*Anmerkung:* Die Kombination $Cmnc$ ist kristallographisch unsinnig – vermutlich ist $Amma$ gemeint. Möglicherweise war jedoch in den 1950er Jahren eine andere Reihenfolge der Blickrichtungen als heute üblich.)



(a) Röntgendiffraktogramm.



(b) Neutronendiffraktogramm.

Abbildung 53: Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgen- und Neutronendiffraktogramme des CaSi-Edukts. Die Bragg-Marker gehören zu CaSi (blau). Die Artefakte bei der Röntgenmessung sind mit einem Sternchen markiert. Die Neutronenmessung wurde bei $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 54 bar Deuteriumdruck aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Tabelle 24: Überblick über die Strukturparameter des CaSi-Edukts aus Röntgen- und Neutronendaten. (*Anmerkung:* Die Atompositionen bei Literatur 2 wurden gegenüber der Originalveröffentlichung um $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ verschoben, um die gleiche Ursprungswahl zu haben, und die Achsen aus Literatur 1 permutiert.)

Parameter	Röntgen	Neutronen	Literatur 1 [77]	Literatur 2 [17]
Raumgruppe	$Cmcm$ (Nummer 63)			
a [Å]	4,5605(2)	4,5491(3)	4,59(5)	4,5594(9)
b [Å]	10,7323(2)	10,7067(9)	10,795(8)	10,731(1)
c [Å]	3,8951(2)	3,8830(3)	3,91(4)	3,8900(7)
V [Å ³]	190,64(1)	189,12(3)	–	190,32(6)
Position Ca	$4c: 0 \ y \ \frac{1}{4}$			
y Ca	0,3595(3)	0,3593(4)	0,36	0,36037(4)
B(Ca) [Å ²]	2,2(1)	0,5(1)	–	0,98(2)
Position Si	$4c: 0 \ y \ \frac{1}{4}$			
y Si	0,0722(3)	0,0705(5)	0,07	0,06979(5)
B(Si) [Å ²]	1,8(2)	0,4(2)	–	0,93(2)

4.4.3.2 Übersicht über die *in situ*-Messung

Die Reaktion wurde unter dem noch maximal vorhandenen Deuteriumdruck von ca. 54 bar gestartet und danach langsam die Temperatur erhöht. Nachdem eine Veränderung des Diffraktogramms beobachtet werden konnte, die nicht zur Bildung des bekannten Deuterids passt, wurde zunächst testweise der Druck abgelassen. Die Beobachtung zeigt, dass sich dabei das Diffraktogramm innerhalb eines Scans (also innerhalb von zwei Minuten) wieder fast zum ursprünglichen Muster umwandelt. Bei anschließender Druckerhöhung auf den vorherigen Wert konnte eine ähnliche Veränderung des Diffraktogramms wie zuvor beobachtet werden, wobei auch diese innerhalb eines Scans stattfand. Eine Wiederho-

lung des Vorgehens zeigte das selbe Ergebnis. Damit ist ein reversibler Prozess bei der Deuterierung anzunehmen, auf den in Abschnitt 4.4.3.3 näher eingegangen wird.

Nachdem längere Zeit keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde begonnen, die Temperatur zu reduzieren, da zunächst davon ausgegangen wurde, dass der noch vorhandene Deuteriumdruck nicht zur eigentlich gewünschten Reaktion ausreicht, zumal laut Literatur 90 bar Druck benötigt werden. Während des Abkühlvorgangs wurde jedoch eine allmähliche Veränderung des Reflexmusters beobachtet, weswegen die Temperatur wieder leicht erhöht und dann gehalten wurde. Die Bildung des eigentlichen Hydrids ist in Abschnitt 4.4.3.4 diskutiert.

Der Reaktionsverlauf ist als Falschfarbenbild in Abbildung 54 dargestellt. An den Streifen mit niedrigerem Untergrund sind die Bereiche ohne Druck zu erkennen. Ebenso zu sehen ist die Bildung des Hydrids nach etwa der Hälfte der Reaktionszeit.

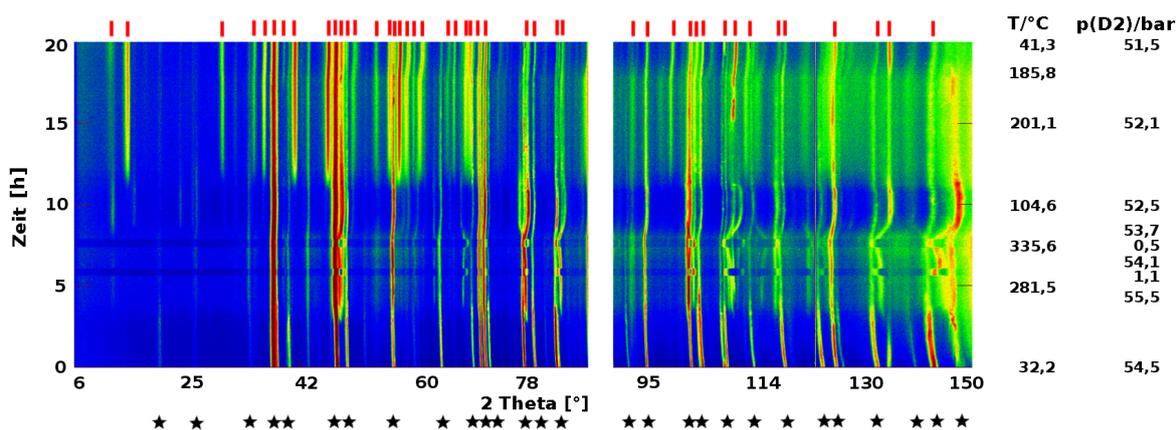


Abbildung 54: Falschfarbendarstellung (rot = hohe Intensität, blau = niedrige Intensität) des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von CaSi. Die Messung wurde bei $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ durchgeführt und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten. Die Zeitauflösung beträgt 2 min/scan. Rechts sind Temperatur und Druck angegeben. Wichtige Reflexpositionen von CaSi (schwarze Sterne) und CaSiH_x (rote Balken) sind gekennzeichnet.

4.4.3.3 Reversibler Zwischenschritt der Hydrierung

Abhängig vom herrschenden Deuteriumdruck ist während der Reaktion eine offensichtlich reversible Veränderung des Beugungsbildes zu sehen. Der betreffende Ausschnitt des Falschfarbenbildes ist in Abbildung 55 vergrößert dargestellt.

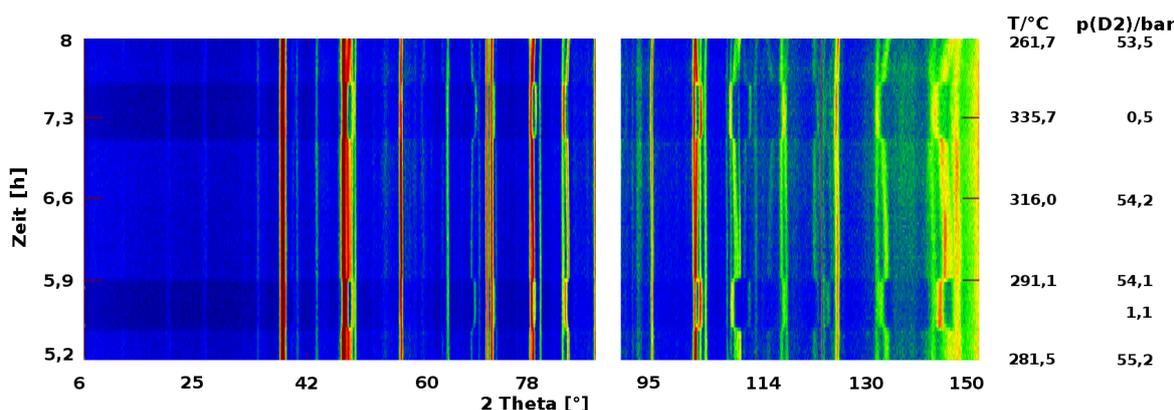


Abbildung 55: Ausschnitt aus der Falschfarbendarstellung (rot = hohe Intensität, blau = niedrige Intensität) des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von CaSi. Die Messung wurde bei $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ durchgeführt und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten. Die Zeitauflösung beträgt 2 min/scan. Rechts sind Temperatur und Druck angegeben.

Die Tatsache, dass sich das Diffraktogramm bei Ablassen und Erhöhen des Drucks innerhalb eines Scans, also innerhalb von zwei Minuten, vollständig verändert, spricht für eine sehr schnelle Reaktion, die vermutlich topotaktisch abläuft. Ein größerer Umbau der Struktur würde wohl nur mit einer Auflösung und Neubildung der kristallinen Phase einhergehen können und daher länger dauern. Die kurze Reaktionszeit sollte jedoch ausreichend sein, um Atome zu verschieben und Wasserstoff (molekular oder atomar) in die Struktur einzulagern. Die Veränderung des Diffraktogramms deutet darauf hin, dass die entstehende Verbindung eine andere Symmetrie als das Edukt besitzt.

Um Möglichkeiten für den Symmetrieabbau zu finden, wurde ein Diffraktogramm, bei dem die Umwandlung schon relativ deutlich zu sehen ist, mit Hilfe von *Topas* [55] indiziert. Eine plausible Lösung war die Verwendung des Raumgruppentyps $C2/c$ (Nummer 15), einer Untergruppe des ursprünglich vorhandenen Typs $Cmcm$ (Nummer 63). Die sich ergebende

Metrik konnte als stark ähnlich zur Ausgangsverbindung festgelegt werden, das heißt, die Länge der Achsen ändert sich nur wenig und auch der nun freie Winkel bleibt nahezu am Ausgangswert von 90° . Dies spricht dafür, dass nur kleine Änderungen an der Zelle vorgenommen werden müssen, wodurch die Reaktion sehr schnell ablaufen könnte.

In einem zweiten Schritt wurden mit Hilfe von Differenzfourier-Analyse (*GFourier*^[56]) mögliche Positionen für Deuteriumatome identifiziert und überprüft, ob durch deren Besetzung die Verfeinerung positiv oder negativ beeinflusst wurde. Die so erhaltene Struktur ist der von CaSi sehr ähnlich, enthält jedoch zusätzliche Wasserstoffatome. Die Gesamtzusammensetzung des Intermediats aus der Verfeinerung ergibt sich zu $\text{CaSiD}_{0,44}$. Das Resultat der Rietveld-Analyse ist in Abbildung 56 dargestellt und die erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

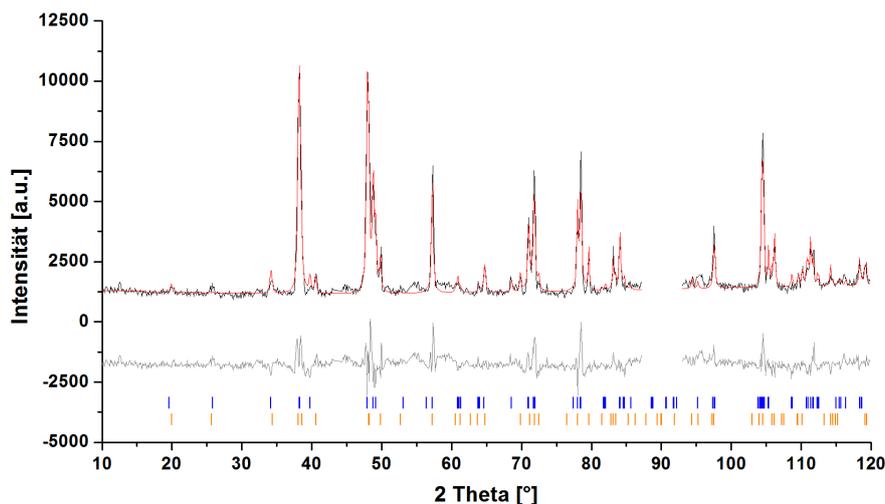


Abbildung 56: Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp $C2/c$. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten das Intermediat (blau) und restliches CaSi (orange). Die Messung wurde mit $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 56 bar Deuteriumdruck bei $\vartheta \approx 282^\circ \text{C}$ aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Tabelle 25: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $C2/c$.

Parameter	Wert
Raumgruppe	$C2/c$ (Nummer 15)
a [Å]	4,5156(3)
b [Å]	10,972(1)
c [Å]	3,8919(4)
β [°]	90,076(9)
V [Å ³]	192,82(3)
alle Positionen	$4e: 0 \ y \ \frac{1}{4}$
y Ca	0,343(1)
B(Ca) [Å ²]	1,1(3)
y Si	0,070(1)
B(Si) [Å ²]	0,5(3)
y D1	0,408(4)
y D2	0,260(3)
B(D) [Å ²]	-0,6(7)
Besetzung D1	0,26(3)
Besetzung D2	0,18(2)

Wie aus der graphischen Darstellung der Verfeinerung zu sehen ist, sind mit diesem Modell noch nicht alle Reflexe erklärt. Insbesondere bei kleineren Winkeln sind Reflexe zu sehen, die nach dem zweiten Mal Druck ablassen deutlicher heraustreten. Durch eine Addition mehrerer Diffraktogramme konnte das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden, was zu den im Folgenden beschriebenen Ergebnissen führte.

Da die vorderen Reflexe eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Beugungsbild des bekannten Hydrids aufweisen, wurde in einem nächsten Schritt die oben erhaltene Struktur im Raumgruppentyp des Endprodukts (*Pnma*, Nummer 62) aufgestellt, wodurch die bereits ermittelten Wasserstoffpositionen übernommen werden konnten. Auch dieser Schritt kann über einen *Bärnighausen*-Stammbaum^[31] erklärt werden, wie aus Abbildung 57 ersichtlich ist. Die für diese Aufstellung nötige Metrik ergibt sich ebenfalls aus den Ausgangswerten, wobei allerdings eine Stapelung dreier Zellen, das heißt Verdreifachung der ursprünglichen *a*-Achse nötig wird.

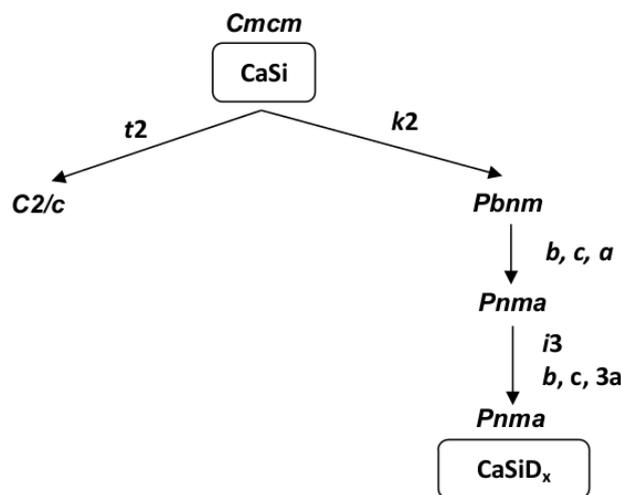


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen den Strukturen von CaSi und den potentiellen Intermediaten über einen Stammbaum nach *Bärnighausen*.^[31]

Durch dieses Modell können, wie Abbildung 58 zeigt, die meisten Reflexe bei kleineren Winkeln erklärt werden, jedoch sind nach wie vor noch nicht erklärte Reflexe vorhanden. Es ist zumindest fraglich, ob diese alle zu einer einzigen Phase gehören oder ob eine weitere Phase zur Beschreibung nötig ist. Außerdem kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Ausläufer der Saphirreflexe handelt, die erst bei höheren Temperaturen auftauchen, da für keinen der Kristalle Leermessungen über den gesamten Temperaturbereich (insbesondere nicht als Omegascan, das heißt, abhängig von der Kristallorientierung) vorliegen. Diese wären auch nur schwierig durchführbar, da hierfür äußerst viel Messzeit am Neutronendiffraktometer benötigt würde.

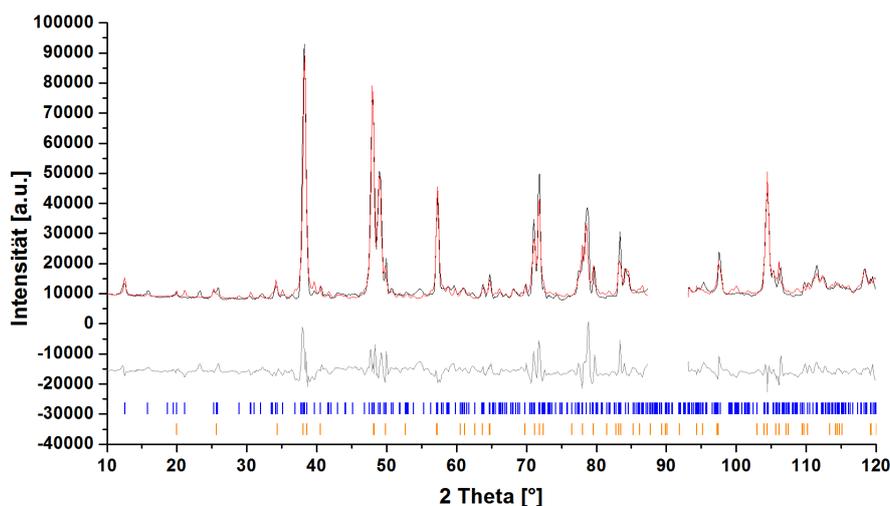


Abbildung 58: Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp $Pnma$. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten das Intermediat (blau) und restliches CaSi (orange). Die Messung wurde mit $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 56 bar Deuteriumdruck bei $\vartheta \approx 282 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Die Strukturparameter des zweiten Modells sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$. (Anmerkung: „Bes.“ bei den Hydridpositionen ist die Besetzung.)

Parameter	Wert
Raumgruppe	$Pnma$ (Nummer 62)
a [\AA]	10,990(2)
b [\AA]	3,8895(5)
c [\AA]	13,529(2)
V [\AA^3]	578,3(2)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 26: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$ (Fortsetzung).

Parameter		Wert
alle Atompositionen		$4c: x \frac{1}{4} z$
Ca1	x	0,851(4)
	z	0,847(3)
Ca2	x	0,835(2)
	z	0,507(3)
Ca3	x	0,839(3)
	z	0,173(2)
Si1	x	0,555(3)
	z	0,845(3)
Si2	x	0,572(3)
	z	0,506(2)
Si3	x	0,574(4)
	z	0,178(3)
D1	x	0,920(4)
	z	0,859(3)
	Bes.	0,34(4)
D2	x	0,259(5)
	z	0,084(4)
	Bes.	0,18(2)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 26: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$ (Fortsetzung).

Parameter		Wert
D3	x	0,130(7)
	z	0,314(4)
	Bes.	0,20(4)
D4	x	0,268(2)
	z	0,502(3)
	Bes.	0,36(2)
D5	x	0,911(4)
	z	0,120(3)
	Bes.	0,24(2)
D6	x	0,248(6)
	z	0,167(6)
	Bes.	0,16(2)
B _{Ca} (gekoppelt) [\AA^2]		1,0(3)
B _{Si} (gekoppelt) [\AA^2]		1,4(4)
B _D (gekoppelt) [\AA^2]		-2,4(4)
R Bragg		14,6

Bei beiden Modellen fällt auf, dass neben der unvollständigen Beschreibung des Diffraktogramms wieder einzelne Atomabstände deutlich zu kurz sind. Die betreffenden Werte sind in einer Übersicht in Tabelle 27 zusammengestellt. Die kurzen Distanzen werden zwar in gewisser Weise durch die niedrigen Besetzungsgrade der Deuteriumpositionen relativiert, jedoch sind teilweise Werte zu finden, die weniger als der Hälfte der üblichen Abstände

entsprechen. So liegt der typische (kovalente) Abstand für Si-H-Bindungen um $1,5 \text{ \AA}$ und für die Ca-D-Abstände im CaSiD_x üblicherweise größer als 2 \AA .^[43]

Tabelle 27: Überblick über die in beiden Modellen zu kurzen Abstände zu Deuteriumatomen.

Atome	d [\AA]	Besetzung D
Modell 1 (<i>C2/c</i>)		
Si – D2	0,62397(6)	0,18(2)
Modell 2 (<i>Pnma</i>)		
Ca1 – D1	0,78(6)	0,34(4)
Ca2 – D2	1,49(7)	0,18(2)
Si3 – D3	0,62(9)	0,20(4)
Ca3 – D5	1,07(5)	0,24(2)

Die Ursache für diese Werte liegt in den Fehlanpassungen der Diffraktogramme begründet. Hintergrund ist – neben unvollständiger Beschreibung aller Reflexe – insbesondere auch die zur Verfügung stehende Datenqualität. Diese ist zwar den Umständen entsprechend sehr gut, jedoch muss berücksichtigt werden, dass jede Messung nur zwei Minuten dauert und daher nicht die Qualität (insbesondere das Signal-Rausch-Verhältnis) einer längeren Messung erreicht werden kann.

Für die Erstellung des zweiten Modells wurde dieses Problem zwar durch die Addition mehrerer Einzelmessungen etwas gemindert. Allerdings ist praktisch über die gesamte Zeit eine Änderung der Temperatur und (durch die weiter ablaufende Reaktion) auch eine Änderung des Beugungsbildes selbst vorhanden, wodurch sowohl die Reflexform als auch -lage schlechter definiert ist und die Addition mehrerer Diffraktogramme ebenfalls verfälscht werden kann. Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Verfeinerungen war es hier nicht möglich, durch eine manuelle Fixierung der Abstände sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

In einem dritten Ansatz wurde daher das zweite Modell mit dem bereits bekannten Strukturmodell für CaSiD_x kombiniert. Grundlage hierfür ist die Tatsache, dass beide Modelle den gleichen Raumgruppentyp besitzen. Dabei fällt auf, dass im oben beschriebenen Modell sechs Wasserstoffpositionen vorhanden sind, beim Endprodukt dagegen nur vier. Beim dritten Modell wurden daher die Atompositionen des Produktes mit den Gitterparametern des zweiten Modells kombiniert. Auch hier mussten einige Abstände, sowie der thermische Auslenkungsparameter des Deuteriums manuell begrenzt werden, jedoch konnten so insgesamt eine recht gute Beschreibung des Diffraktogramms und eine sinnvolle Struktur erhalten werden. Die auftretenden Probleme können wie zuvor ihre Ursache in den oben genannten Gründen haben. Die Verfeinerung ist in Abbildung 59 gezeigt und die Strukturdaten sind in Tabelle 28 im Vergleich mit den von Wu *et al.* [43] für das Endprodukt $\text{CaSiD}_{1,2}$ ermittelten Werten zusammengestellt.

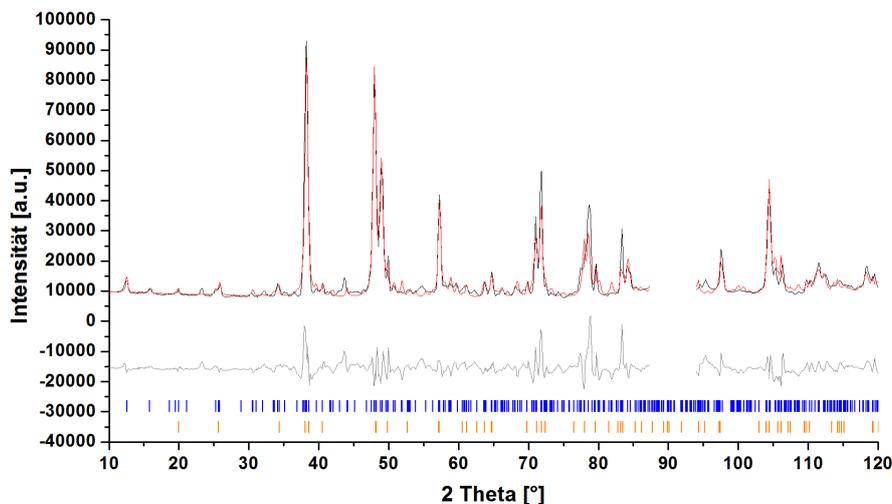


Abbildung 59: Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi -Deuterids im Raumgruppentyp $Pnma$, basierend auf den Atomlagen des Endproduktes. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten das Intermediat (blau) und restliches CaSi (orange). Die Messung wurde mit $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 56 bar Deuteriumdruck bei $\vartheta \approx 282 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Tabelle 28: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$, basierend auf den Atomlagen des Endproduktes, im Literaturvergleich. (Anmerkung: „Bes.“ bei den Hydridpositionen ist die Besetzung.)

Parameter	Wert	CaSiD _{1,2} ^[43]	
Raumgruppe	$Pnma$ (Nummer 62)		
a [Å]	10,998(2)	14,5685(1)	
b [Å]	3,8897(6)	3,8203(2)	
c [Å]	13,527(3)	11,2092(1)	
V [Å ³]	578,7(2)	623,856(2)	
alle Atompositionen $4c: x \frac{1}{4} z$			
Ca1	x	0,4030(1)	0,3646(2)
	z	0,01633(6)	0,9743(3)
Ca2	x	0,349(3)	0,3312(1)
	z	0,342(2)	0,3594(2)
Ca3	x	0,334(3)	0,3108(1)
	z	0,672(2)	0,6492(3)
Si1	x	0,065(2)	0,0355(3)
	z	0,009(3)	0,0369(2)
Si2	x	0,567(2)	0,5786(2)
	z	0,162(2)	0,2103(1)
Si3	x	0,067(1)	0,0400(2)
	z	0,673(2)	0,6999(1)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 28: Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$, basierend auf den Atomlagen des Endproduktes, im Literaturvergleich (Fortsetzung).

Parameter		Wert	CaSiD _{1,2} ^[43]
D1	x	0,268(5)	0,2642(2)
	z	0,161(6)	0,1702(1)
	Bes.	0,28(4)	0,992(1)
D2	x	0,255(6)	0,2339(4)
	z	0,49(1)	0,4857(2)
	Bes.	0,20(4)	0,984(2)
D3	x	0,264(4)	0,2534(4)
	z	0,921(3)	0,8358(1)
	Bes.	0,28(4)	1
D4	x	0,9426(1)	0,0230(4)
	z	0,62798(8)	0,5392(5)
	Bes.	0,10(2)	0,590(1)
B _{Ca} (gekoppelt) [Å ²]		2,7(3)	–
B _{Si} (gekoppelt) [Å ²]		0,5(2)	–
B _D (gekoppelt) [Å ²]		3 (fixiert)	–
R Bragg		15,5	–

Eine Darstellung der Struktur, basierend auf dem dritten Modell, ist in Abbildung 60 gezeigt. Es sind bereits Ähnlichkeiten zu der Struktur des Hydrids mit höherem Wasserstoffgehalt zu erkennen, jedoch sind die Siliciumatome noch nicht in ihrer endgültigen Position angeordnet. Die Ketten sind noch nicht zueinander verkippt und weisen noch keine Verknüpfung auf; ebenso ist keine signifikante Annäherung der Ketten (die auf eine

sich im Gange befindliche Oxidation hindeuten könnte) zu erkennen. Auch die Calciumatome sind noch teilweise zwischen den Siliciumketten angeordnet. Die verfeinerten Besetzungen der Deuteriumpositionen ergeben eine Zusammensetzung der Formel $\text{CaSiD}_{0,29(5)}$, womit das Intermediat ungefähr ein Drittel bis ein Viertel des Wasserstoffgehalts des bekannten Hydrids aufweist. Die relative Volumenzunahme von etwa 1,96 % ergibt pro Wasserstoffatom einen Wert von 6,76 % und liegt damit im Bereich der übrigen, in Abschnitt 4.4.2.4 diskutierten Werte. Auch die Strukturdaten zeigen, dass sich alle Atome bereits in ähnlichen Positionen wie im wasserstoffreichsten Deuterid befinden. Dies bekräftigt die Vermutung, dass nur kleinere Umbauten der Struktur erforderlich sind und deutet darauf hin, dass im Wesentlichen nur noch die Wasserstoffpositionen aufgefüllt werden müssen. Interessanterweise ist im hier diskutierten Intermediat die D4-Position bereits (wenn auch nur schwach) zum Teil besetzt, obwohl diese laut den Daten von Wu *et al.* erst als letzte besetzt werden sollte (vergleiche dazu das folgende Kapitel 4.4.3.4).

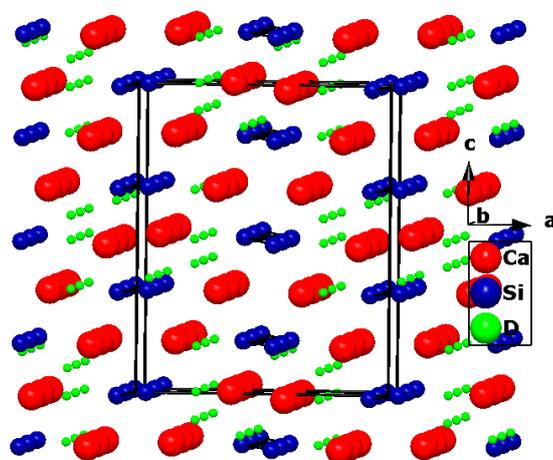


Abbildung 60: Darstellung der Struktur des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp $Pnma$.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 29 alle für die Struktur ermittelten Atomabstände, die kleiner als $3,5 \text{ \AA}$ sind, zusammengefasst. Die manuell festgesetzten Werte sind wiederum mit * markiert und ohne Fehler angegeben.

Tabelle 29: Überblick über die Atomabstände im Intermediat der Hydridbildung von CaSi. Es sind nur Abstände, die kleiner als 3,5 Å sind, aufgeführt. Werte mit * und ohne Fehlerangabe wurden manuell in engen Grenzen vorgegeben (vergleiche Abschnitt 4.4.2.4, Seite 85).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Ca1 – Ca1	2,921(1)	Ca1 – Si2 (1)	2,67(2)
Ca1 – Si2 (2)	3,12(2)	Ca1 – Si3 (1)	2,90(2)
Ca1 – Si3 (2)	3,13(2)	Ca1 – D1	2,46(7)
Ca1 – D2	2,63(5)	Ca1 – D3	2,00 *
Ca1 – D4 (1)	2,00 *	Ca1 – D4 (2)	2,991(1)
Ca2 – Si1 (1)	3,12(4)	Ca2 – Si1 (2)	3,13(4)
Ca2 – Si2 (1)	3,10(4)	Ca2 – Si2 (2)	3,42(4)
Ca2 – D1	2,61(8)	Ca2 – D2	2,3(1)
Ca2 – D3	2,54(3)	–	–
Ca3 – Si1	3,14(4)	Ca3 – Si2	3,16(3)
Ca3 – Si3 (1)	2,93(4)	Ca3 – Si3 (2)	3,31(4)
Ca3 – D1	2,25(3)	Ca3 – D2	2,6(1)
Ca3 – D3	3,46(5)	Ca3 – D4	2,96(3)
Si1 – Si1	2,43(2)	Si1 – D1	3,03(8)
Si1 – D2 (1)	2,78(5)	Si1 – D2 (2)	3,41(7)
Si1 – D3	2,49(5)	–	–
Si2 – Si3	2,45(2)	Si2 – D1 (1)	3,26(7)
Si2 – D1 (2)	3,29(6)	Si2 – D2	2,9(1)

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 29: Überblick über die Atomabstände im Intermediat der Hydridbildung von CaSi (Fortsetzung).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Abstand [\AA]
Si2 – D3	2,92(4)	Si2 – D4	2,001(6)
Si3 – D1	2,66(4)	Si3 – D2	3,2(1)
Si3 – D4	1,50 *	–	–
D1 – D2	3,0(1)	D1 – D3	3,25(9)
D2 – D3	2,19(6)	D2 – D4	3,34(8)
D3 – D4	2,07(4)	–	–

4.4.3.4 Bildung des Deuterids CaSiD_{1+x}

Die Bildung des bereits bekannten Hydrids startet etwa nach der Hälfte der Reaktionszeit. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 ab Seite 23 beschrieben, kann der Wasserstoffgehalt des Hydrids zwischen etwa 1 und 1,3 variieren. Nach den Daten von Wu *et al.* [43] äußert sich dies am deutlichsten im (Nicht-)Vorhandensein des (101)-Reflexes im Neutronendiffraktogramm bei einem Winkel von etwa $10^\circ 2\theta$, der damit gleichzeitig der vorderste Reflex des Diffraktogramms ist. Auch aus der graphischen Darstellung des in dieser Arbeit untersuchten Reaktionsverlaufs (Abbildung 54, Seite 99) ist gut zu erkennen, dass die beiden Reflexe im vorderen Bereich ((101)- und (200)-Reflex) unterschiedlich stark und schnell wachsen. Interessanterweise scheint der (101)-Reflex zunächst zu wachsen, dann wieder zu verschwinden und erst am Ende der Reaktion wieder deutlicher hervorzutreten.

Zur Untersuchung dieses Befundes wurde zunächst eine Rietveld-Verfeinerung des zeitlich zuletzt aufgenommenen Diffraktogramms durchgeführt, um die Phasen bestmöglich anzupassen. Das in Abbildung 61 dargestellte Ergebnis zeigt insbesondere bei großen Winkeln noch Probleme, die unter anderem auf Detektorfehler zurückzuführen sind (siehe Ausschläge bei etwa 112 und $125^\circ 2\theta$). Weiterhin sind hier auch alle anderen bereits diskutierten Probleme (wie erhöhte Temperatur, Strukturen im Auf- und Abbau) wieder relevant.

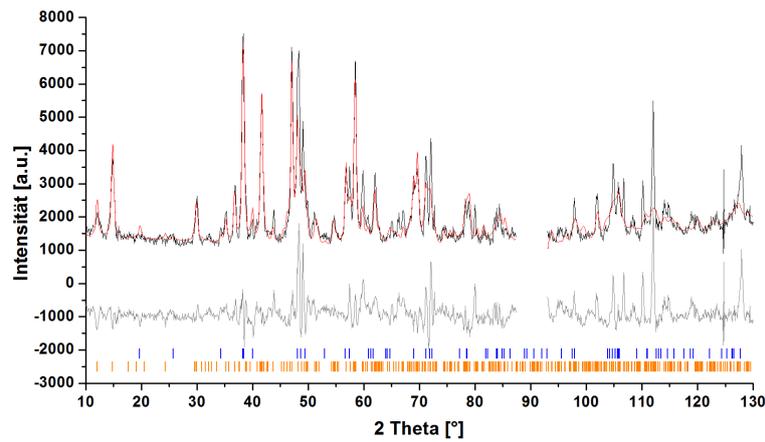


Abbildung 61: Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des CaSiD_x am Reaktionsende. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten das CaSi (blau) und CaSiD_x (orange). Die Messung wurde mit $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 50 bar Deuteriumdruck bei $\vartheta \approx 40^\circ \text{C}$ aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Laut Wu *et al.* hängt die Intensität der vorderen Reflexe im Wesentlichen von der Besetzung der D4-Position in der Struktur ab.^[43] Um dies zu überprüfen, wurde die Verfeinerung bei sonst gleichen Werten mit einer unbesetzten D4-Position wiederholt; das Ergebnis ist in Abbildung 62 gezeigt.

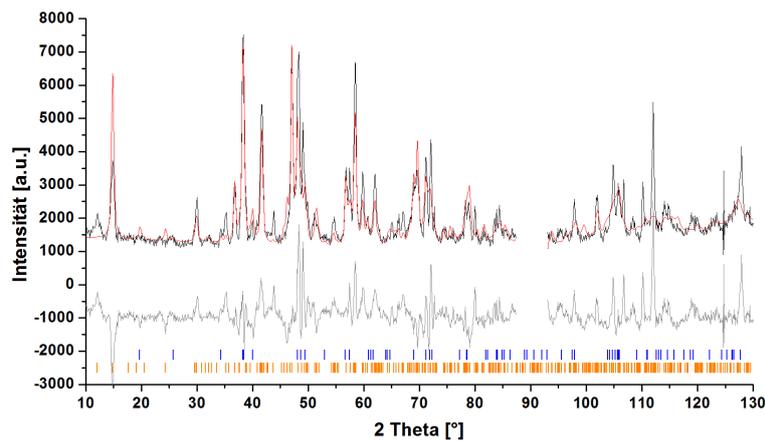


Abbildung 62: Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des CaSiD_x am Reaktionsende mit unbesetzter D4-Position. Die Bragg-Marker sind von oben nach unten das CaSi (blau) und CaSiD_x (orange). Die Messung wurde mit $\lambda = 1,8647(2) \text{ \AA}$ unter ca. 50 bar Deuteriumdruck bei $\vartheta \approx 40^\circ \text{C}$ aufgenommen und der stärkste Einkristallreflex um ca. $90^\circ 2\theta$ herausgeschnitten.

Wie gut zu erkennen ist, sind in der Tat im Wesentlichen die beiden vorderen Reflexe durch die D4-Position beeinflusst. Da eine quantitative Analyse des Reaktionsverlaufs aus den zuvor genannten Gründen (zum Beispiel kurze Messzeit pro Scan, schlechte Anpassung bei hohen Winkeln) deutlich erschwert ist und um die Verfeinerung durch Verringerung der Zahl der Parameter zu stabilisieren, wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Basierend auf der Verfeinerung des zeitlich letzten Diffraktogramms wurden nur die Gitterparameter und Skalenfaktoren beider Phasen, vier Untergrundparameter, die Nullpunktverschiebung, die Besetzung der D4-Position, sowie die x - und z -Parameter der Deuteriumpositionen freigegeben. Alle übrigen Werte (wie zum Beispiel sonstige Positionsparameter und Breitenparameter) wurden in der ersten Verfeinerung einmalig bestimmt und anschließend fixiert.
- Die Besetzungen der übrigen Atome, insbesondere auch der Deuteriumpositionen wurden auf 1, also Vollbesetzung, fixiert.
- Ebenfalls zur Erhöhung der Stabilität der Verfeinerung wurde als zweite Phase das bekannte CaSi anstelle des oben diskutierten Intermediates verwendet.
- Die Verfeinerungen wurden ausgehend von dem letzten Diffraktogramm in Schritten von zunächst sechs Diffraktogrammen, danach zehn und schließlich 30 (was also etwa 12, 20 und 60 Minuten Abstand entspricht) durchgeführt, wobei jeweils die Ergebnisse der vorangehenden Verfeinerung als Startwerte verwendet wurden.

Wegen dieser Einschränkungen kann lediglich eine qualitative Analyse der Daten vorgenommen werden. Interessant sind hier insbesondere der Wasserstoffgehalt sowie das Verhalten der Gitterparameter des Deuterids. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 63 zusammengestellt.

Die Daten zeigen im Wesentlichen das erwartete Verhalten, wobei die zur kleinsten Reaktionszeit gehörenden Werte in einigen Fällen nicht dem allgemeinen Trend folgen. Betrachtet man jedoch deren Fehler, so ist zu sehen, dass sie in diesem Fall deutlich größer sind als bei den übrigen Werten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Phasenanteil des Deuterids zu diesem Zeitpunkt der Messung noch wesentlich kleiner ist und daher das vereinfachte Modell nicht mehr ohne Weiteres verwendet werden kann. Aus

Gründen der Vergleichbarkeit sind die Werte jedoch mit derselben Methode ermittelt und in den Auftragungen beibehalten worden.

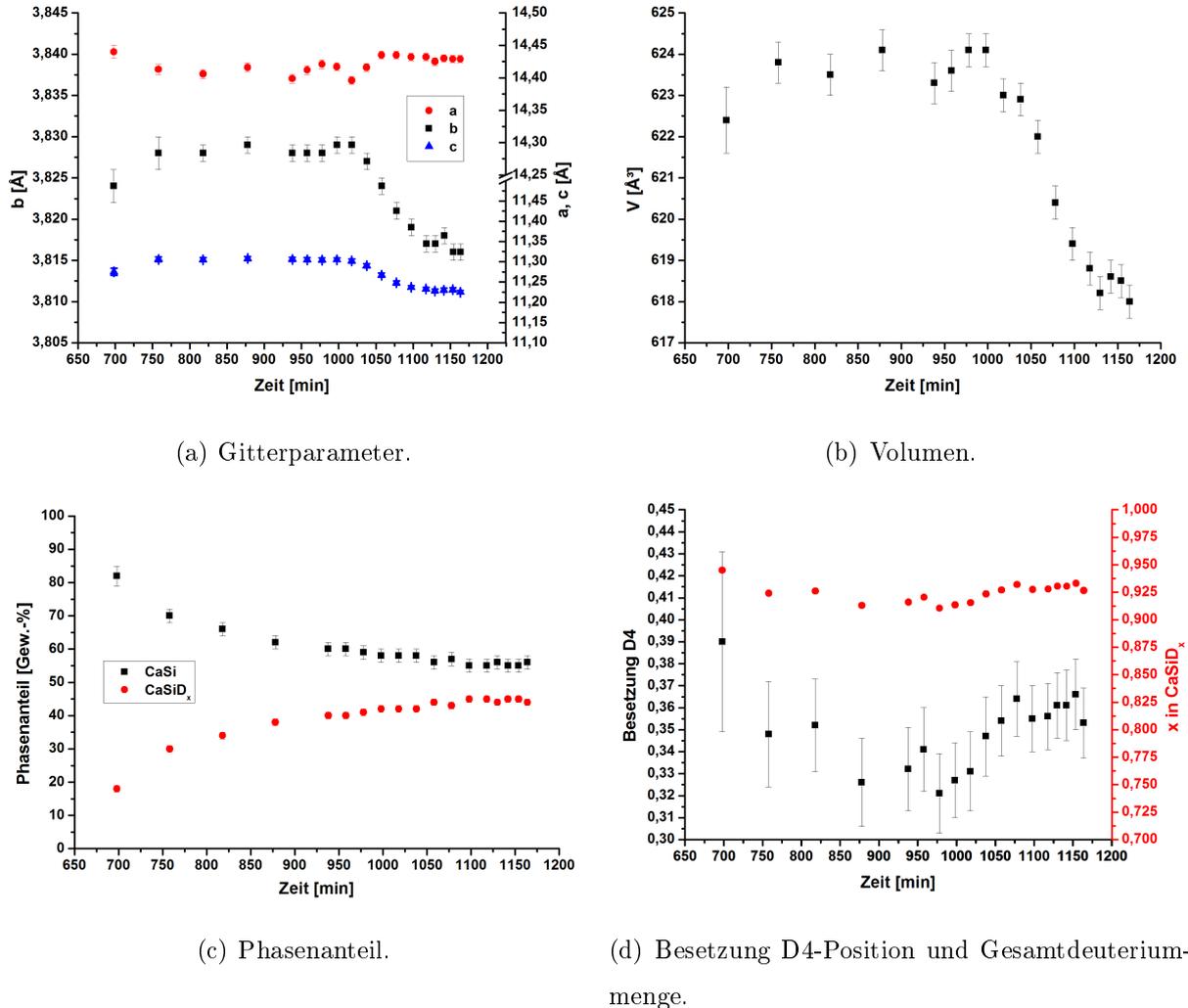


Abbildung 63: Verhalten einiger Parameter von CaSiD_x während der Phasenbildung im Verlauf der Neutronenbeugungsmessung.

Der Phasenanteil von CaSi nimmt im Verlauf der Reaktion zunächst stärker, später weniger stark ab. Im gleichen Maße steigt der Anteil des Deuterids. Bei den Gitterparametern und dem Volumen ist das Durchlaufen eines Maximums auszumachen, wobei der a -Parameter sich insgesamt am wenigsten ändert. Dieser Verlauf ist mit der zunächst noch leicht zunehmenden Temperatur und der gleichzeitig erfolgenden Wasserstoffeinlagerung sowie mit der anschließend fallenden Temperatur zu erklären.

Die Besetzung der D4-Position und damit verbunden der Gesamtdeuteriumgehalt (x in CaSiD_x) zeigt die größten Unsicherheiten. Hierzu ist jedoch relativierend zu sagen, dass die dargestellten Werte nicht auf der üblichen, durch die Standardabweichung belasteten Stelle gerundet wurden, sondern jeweils eine zusätzliche Stelle mit angegeben ist, um das nachfolgend Beschriebene deutlicher sichtbar zu machen.

In der hier dargestellten Form ist ein ansteigender Trend bei der Besetzung festzustellen, sofern man die drei ersten Werte (bei denen der Phasenanteil des Deuterids noch stark zunimmt) außer Acht lässt. Unter korrekter Berücksichtigung der Standardabweichungen ist ein Anstieg der Werte zwar ebenfalls auszumachen, jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt und gegen Ende der Reaktion verlaufen die Daten auf praktisch konstantem Niveau, sodass der Verlauf eher dem des Gesamtdeuteriumgehaltes entspricht.

Entsprechend der Besetzung steigt der aus ihr berechnete Gesamtdeuteriumgehalt ebenfalls leicht an, liegt jedoch zum Schluss der Reaktion nach den vorliegenden Daten nur bei maximal etwa 0,93. Laut Wu *et al.* wird für die Deuteride dieser Formel ein Gehalt von $\geq 0,97$ erwartet.^[43] Dies kann darauf hindeuten, dass die Reaktion in diesem Fall nicht komplett abgelaufen ist, was auch am noch vorhandenen CaSi zu erkennen ist. Die Gründe hierfür sind vermutlich dieselben wie bei der *in situ*-Messung an SrGa_2 , nämlich eine inhomogene Temperaturverteilung in der Probe und eine beheizte Fläche, die kleiner als der Neutronenstrahl ist, wodurch sich immer Restmaterial im Strahl befindet, das noch nicht reagieren konnte.

Entgegen der Beobachtungen von Wu sinkt die Besetzung allerdings auch nicht bis auf 0 ab, sondern bleibt bei einem Wert um 0,3. Aufgrund der vorliegenden Datenqualität und des Vorgehens bei der Verfeinerung ist dem jedoch vermutlich nur sehr begrenzte Signifikanz zuzurechnen. Interessant ist allerdings, dass der Deuteriumgehalt anscheinend kontinuierlich ansteigen kann. Da bereits Verbindungen mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt beschrieben wurden, ist nicht auszuschließen, dass (eventuell ab einem gewissen Mindestwert) seine Menge variabel gehalten werden kann. Dies könnte für potentielle Anwendungen als Speichermaterial hilfreich sein. Fraglich bleibt jedoch, inwieweit die Verbindungen mit verschiedenen Gehalten ohne entsprechenden äußeren Wasserstoffdruck stabil sind.

4.5 Abschließende Diskussion

Der Vergleich der untersuchten Gallide und Silicide zeigt unterschiedliche Arten von Bindungsmechanismen. Bei SrGa_2H_2 beziehungsweise SrGa_2D_2 scheint nur eine feste Stöchiometrie zu existieren, die bei der Bildung auf direktem Weg ohne Intermediate realisiert wird. CaSi dagegen nimmt offenbar zunächst eine gewisse Menge Wasserstoff auf einmal auf. Anschließend erfolgt die weitere Hydrierung durch kontinuierliches Auffüllen der Wasserstoffpositionen, bis eine auch ohne Gegendruck stabile Stöchiometrie erreicht wird.

Wie bereits in der Diskussion am Ende von Kapitel 4.2 angedeutet wurde, passt dieses Verhalten zu den Erwartungen, die an polyanionische Hydride und an Zintl-Phasen-Hydride gestellt werden können: feste, ganzzahlige stöchiometrische Verhältnisse im ersten Fall und prinzipiell variable Wasserstoffgehalte beim zweiten Typ.

Weiterhin unterscheiden sich beide Verbindungsarten offenbar in ihrer Stabilität. Während sich die Gallide und auch SrAl_2H_2 (wie schon von Björling *et al.*^[26] und von Gingl *et al.*^[21] beobachtet) bei höheren Temperaturen trotz Gegendrucks in das jeweilige binäre Hydrid und in trielreichere Phasen zersetzen, ist ein solches Verhalten bei den Siliciden bisher nicht bekannt. Im Gegensatz dazu kann jedoch aus CaSiH_x unter vermindertem Druck der Wasserstoff wieder entfernt werden. Diese Tatsache ist einer der Hauptgründe, weshalb es auch im Umfeld potentieller Wasserstoffspeichermaterialien untersucht wurde.^[5, 44] Für derartige Anwendungen scheinen die polyanionischen Hydride damit auszuschneiden, da sie nach einmaliger Zersetzung nicht mehr rehydriert werden können. Ein kontinuierlich veränderbarer Gehalt an Wasserstoff dürfte in diesem Zusammenhang auch weitere Vorteile bringen, da bei bestimmten Anwendungen (zum Beispiel im Kraftverkehr) eine variable Menge Brennstoff bereitgestellt werden muss.

Neben der Flexibilität sind jedoch auch kinetische Überlegungen nicht außer Acht zu lassen, womit in diesem Zusammenhang vor allem die Schnelligkeit der Wasserstoffaufnahme und -abgabe gemeint ist. Bei der Bildung des Deuterids von CaSi konnte beobachtet werden, dass insbesondere die erste Aufnahme und der damit verbundene nötige Strukturumbau in sehr kurzer Zeit erfolgte. Dies ist vermutlich durch die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen Edukt und Produkt begünstigt und könnte beim künftigen Einsatz von Vorteil sein.

Bei den schwereren Homologen des Calciums gibt es Hinweise auf eine veränderte Bindungssituation in den entsprechenden Silicidhydriden. Der Wasserstoffgehalt dieser Verbindungen ist generell höher als bei der Calciumverbindung, was nur durch die Besetzung zusätzlicher Positionen erreicht werden kann. Diese sind in der Struktur jedoch so lokalisiert, dass sie eine oxidative Verknüpfung der Siliciumketten verhindern und stattdessen möglicherweise (zum Teil) direkt an die Ketten angebunden werden. Aus chemischer Sicht scheint dies durchaus möglich zu sein, da Silicium ähnlich wie auch Gallium oder Aluminium für die Ausbildung von Element-Wasserstoff-Bindungen bekannt ist und Ähnlichkeiten zu Silanen denkbar wären. Da die gefundenen Strukturmodelle bisher allerdings noch einen vorläufigen Charakter besitzen, ist eine solche Diskussion nur unter entsprechenden Vorbehalten zu führen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Zintl-Phasen hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Wasserstoff untersucht, wobei der Fokus auf Galliden und Siliciden lag. Ein wesentlicher Bestandteil war die Aufklärung von Reaktionspfaden mittels *in situ*-Neutronenbeugung. Hierfür wurden die Verbindungen SrGa_2 sowie CaSi beispielhaft ausgewählt.

Im Zuge der Untersuchungen konnte im Falle des Strontiumgallids festgestellt werden, dass die Reaktion unmittelbar und ohne Intermediat von SrGa_2 zu SrGa_2H_2 abläuft, das seinerseits eine exakt stöchiometrische Verbindung zu sein scheint.

Neben der Strontiumverbindung wurden die Digallide des Europiums und Ytterbiums genauer betrachtet, da aufgrund struktureller Ähnlichkeiten verwandte Reaktionsprodukte vermutet werden konnten. Diese Vermutung ließ sich jedoch nicht bestätigen, da unter den hier untersuchten Bedingungen keine Hydride gefunden wurden, sondern lediglich die Zersetzung in galliumreichere Verbindungen und in die binären Hydride EuH_2 beziehungsweise $\text{YbH}_{2,67}$ festzustellen war.

Zusätzlich wurde mit YbGa_2 ein *in situ*-Neutronenbeugungsexperiment durchgeführt, wobei die Reaktion wegen Undichtigkeit der Zelle vorzeitig abgebrochen werden musste. Bis zu diesem Zeitpunkt waren allerdings keine Anzeichen für eine Hydrierung zu sehen.

Eine der bei der Zersetzung beobachteten galliumreichen Verbindungen des Ytterbiums ist YbGa_6 , deren Struktur zwar schon 1981 beschrieben wurde, diese war jedoch insbesondere hinsichtlich der Atomkoordinaten unvollständig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es erstmals, konkrete Strukturdaten für diese Verbindung zu ermitteln.

Bei den Siliciden wurden zunächst die Hydride und Deuteride der Verbindungen SrSi, BaSi und EuSi hergestellt. In allen Fällen konnten die von Armbruster *et al.* veröffentlichten Befunde^[18] bestätigt und erweitert werden, wobei sich dies im Falle des Europiums auf mittels Röntgenbeugung erhaltene Informationen beschränkt. Für die Strontium- und Bariumverbindungen ließen sich mit Hilfe von Neutronenbeugung zusätzlich erste Anhaltspunkte über die Wasserstoffpositionen gewinnen.

Daneben war es möglich, für das homologe CaSi aus den *in situ*-Messungen neue Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf der Hydridbildung zu erhalten. So wurde ein Intermediat beobachtet, das im Gegensatz zum bereits bekannten Hydrid nur unter Wasserstoffdruck stabil zu sein scheint. Erste Vorschläge zur Struktur dieser Verbindung, die in etwa ein Drittel des Wasserstoffgehalts des Endproduktes aufweist, konnten im Rahmen dieser Arbeit gemacht werden.

Die Bildung des Produktes mit höherem Wasserstoffgehalt war ebenfalls zu beobachten. Hierbei wurde festgestellt, dass der Gehalt kontinuierlich bis zum Maximalwert anzusteigen scheint, welcher jedoch (vermutlich aus apparativen Gründen) nicht erreicht werden konnte.

Für zukünftige Arbeiten bleiben zunächst noch Fragen nach den endgültigen Kristallstrukturen der Hydride von SrSi, BaSi und EuSi offen. Diese können vermutlich mit reineren Proben und gegebenenfalls längeren Messzeiten, sowie im Falle des Europiums mit isotonenreinem Material beziehungsweise doppelwandigen Vanadiumzylindern beantwortet werden.

Ferner ist nicht abschließend geklärt, ob EuGa₂ und YbGa₂ unter anderen als den hier untersuchten Bedingungen doch in der Lage sind, Hydride des Typs MGa₂H₂ zu bilden, wie es die verwandten Verbindungen SrGa₂ und SrAl₂ tun.

Im weiteren Umfeld des Themas wären auch Untersuchungen homologer Verbindungen (wie Germanide) denkbar. Ebenfalls möglich wäre der Austausch der Erdalkalimetalle gegen beispielsweise Alkalimetalle, wodurch leichtere Verbindungen erhalten werden könnten, die insbesondere im Hinblick auf spätere technische Anwendungen von Interesse wären.

Abbildungsverzeichnis

1	Abbildung der Elementarzelle von NaTl.	10
2	Abbildung der Elementarzelle von CaSi_2	10
3	Abbildung der Elementarzelle von Ca_2Si	11
4	Abbildung der Elementarzelle von Ba_3Si_4	12
5	Kristallstrukturen des Modellsystems $\text{CaSi} - \text{CaSiH}_{1,3}$	13
6	Kristallstrukturen des Modellsystems $\text{SrAl}_2 - \text{SrAl}_2\text{H}_2$	15
7	Vergleich der Strukturen von EuGa_2 , YbGa_2 und SrGa_2	17
8	Verwandtschaft der MGa_2 -Strukturen ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Sr}, \text{Yb}$).	18
9	Phasendiagramm Strontium – Gallium.	18
10	Phasendiagramm Europium – Gallium.	20
11	Phasendiagramm Ytterbium – Gallium.	21
12	Übersicht über Elementkombinationen, die zum CrB-Strukturtyp führen.	22
13	Elementarzelle des CrB-Typs am Beispiel von CaSi	23
14	Phasendiagramm Calcium – Silicium.	26
15	Phasendiagramm Strontium – Silicium.	27
16	Phasendiagramm Barium – Silicium.	29
17	Temperaturprogramm zur Synthese der Silicide.	32
18	Verwendeter Lichtbogenofen.	34
19	Großer Autoklav aus Nicrofer [®]	35
20	Verwendetes Wärmestromdifferenzkalorimeter.	36
21	Aluminiumtopf als Splitterschutz bei der Neutronenbeugung.	40
22	Versuchsaufbau zur Neutronenbeugung.	41
23	Wärmestromkurve von EuGa_2 bei 1 bar Wasserstoff.	45
24	Wärmestromkurve von YbGa_2 bei 54 bar Wasserstoff.	46

25	Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronenpulverdiffraktogramms von YbGa_2 bei Raumtemperatur.	47
26	Phasenanteil von YbGa_2 und YbGa während der Neutronenbeugung.	48
27	Verlauf der Gitterparameter und des Volumens von YbGa_2 während der Neutronenbeugungsmessung.	48
28	Kristallstruktur der Verbindung YbGa_6	51
29	Darstellung der 12er-Koordination der Galliumatome um Ytterbium in YbGa_6	52
30	Galliumnetzwerk in der Kristallstruktur von YbGa_6	53
31	Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms von SrGa_2	55
32	Wärmestromkurve von SrGa_2 bei 50 bar Wasserstoff.	56
33	Ausschnitt und Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von SrGa_2 vor und nach der Hydrierung in der DSC.	56
34	Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms von SrGa_2 nach der Hydrierung im Autoklaven.	57
35	Falschfarbendarstellung des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von SrGa_2	58
36	Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronendiffraktogramms von SrGa_2 zu Beginn der Reaktion.	59
37	Verhalten der Gitterparameter von SrGa_2 und SrGa_2D_2 während der Neutronenbeugungsmessung.	60
38	Verhalten des Volumens von SrGa_2 und SrGa_2D_2 während der Neutronenbeugungsmessung.	61
39	Verlauf des Phasenanteils von SrGa_2 und SrGa_2D_2 während der Neutronenbeugung.	63
40	Phasendiagramm Strontium – Aluminium.	64
41	Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms von SrAl_2	65
42	Rietveld-Verfeinerung anhand des Röntgendiffraktogramms von SrAl_2H_2	66
43	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme des SrSi -Hydrids und -Deuterids.	70
44	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronendiffraktogramme des SrSi -Hydrids und -Deuterids.	73

45	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme des BaSi-Hydrids und -Deuterids.	76
46	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Neutronendiffraktogramme des BaSi-Hydrids und -Deuterids.	78
47	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgendiffraktogramme des EuSi-Hydrids und -Deuterids.	83
48	Rietveld-Verfeinerung anhand des Neutronendiffraktogramms von EuSiD _x mit Aluminiumpulver.	85
49	Darstellung der Struktur von CaSiH _{1,3}	88
50	Darstellung der Strukturen des SrSi-Hydrids und -Deuterids sowie der entsprechenden Bariumverbindungen.	89
51	Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerungen anhand des Röntgendiffraktogramms (Kapillarmessung) von CaSi.	96
52	Ausschnitte der Rietveld-Verfeinerungen anhand des Röntgendiffraktogramms von CaSi.	96
53	Rietveld-Verfeinerungen anhand der Röntgen- und Neutronendiffraktogramme des CaSi-Edukts.	97
54	Falschfarbendarstellung des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von CaSi.	99
55	Ausschnitt aus der Falschfarbendarstellung des Reaktionsverlaufs der Deuterierung von CaSi.	100
56	Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp <i>C2/c</i>	101
57	Zusammenhang zwischen den Strukturen von CaSi und den potentiellen Intermediaten.	103
58	Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp <i>Pnma</i>	104
59	Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp <i>Pnma</i> , basierend auf den Atomlagen des Endproduktes.	108
60	Darstellung der Struktur des intermediären CaSi-Deuterids im Raumgruppentyp <i>Pnma</i>	111

61	Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des CaSiD_x am Reaktionsende.	114
62	Rietveld-Verfeinerungen anhand des Neutronendiffraktogramms des CaSiD_x am Reaktionsende mit unbesetzter D4-Position.	114
63	Verhalten einiger Parameter von CaSiD_x während der Phasenbildung.	116

Tabellenverzeichnis

1	Strukturdaten der Phasen im Sr-Ga-Phasensystem.	19
2	Strukturdaten der Phasen im Eu-Ga-Phasensystem.	19
3	Strukturdaten der Phasen im Yb-Ga-Phasensystem.	21
4	Gitterparameter von MSi (M = Ca, Sr, Ba, Eu; alle CrB-Typ mit Raum- gruppentyp <i>Cmcm</i>).	22
5	Besetzungsparameter der D-Positionen in CaSiD _x	24
6	Gitterparameter von MSiH _x (M = Sr, Ba, Eu).	25
7	Strukturdaten der Phasen im Ca-Si-Phasensystem.	27
8	Strukturdaten der Phasen im Sr-Si-Phasensystem.	28
9	Strukturdaten der Phasen im Ba-Si-Phasensystem.	29
10	Strukturdaten der Phasen im Eu-Si-Phasensystem.	30
11	Überblick über die Phasenzusammensetzungen vor und nach den DSC- Experimenten mit EuGa ₂	44
12	Überblick über die Phasenzusammensetzungen nach den DSC-Experimenten mit YbGa ₂	46
13	Überblick über die Strukturparameter von YbGa ₆	50
14	Atomabstände in YbGa ₆	51
15	Überblick über die Strukturparameter von SrGa ₂ D ₂ zu ausgewählten Zeit- punkten während des Experiments.	62
16	Überblick über die Strukturdaten von SrAl ₂ H ₂ im Vergleich zur Literatur.	67
17	Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi im Literaturvergleich.	71
18	Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von SrSi.	73

19	Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi im Literaturvergleich.	77
20	Überblick über die aus Neutronendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von BaSi.	79
21	Überblick über die aus Röntgendaten bestimmten Strukturparameter des Hydrids und Deuterids von EuSi im Literaturvergleich.	81
22	Übersicht über die aus Neutronendaten ermittelten Wasserstoffgehalte der SrSi- und BaSi-Hydride und -Deuteride im Vergleich mit den von Armbruster <i>et al.</i> ^[18] bestimmten Werten. Zusätzlich sind die relative Volumenzunahme (aus Röntgendaten) sowie die Zunahme normiert auf den Wasserstoffgehalt angegeben.	86
23	Überblick über die Atomabstände der Hydride und Deuteride von SrSi und BaSi.	92
24	Überblick über die Strukturparameter des CaSi-Edukts aus Röntgen- und Neutronendaten.	98
25	Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $C2/c$	102
26	Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$	104
27	Überblick über die in beiden Modellen zu kurzen Abstände zu Deuteriumatomen.	107
28	Überblick über die Strukturdaten des Intermediats im Raumgruppentyp $Pnma$, basierend auf den Atomlagen des Endproduktes, im Literaturvergleich.	109
29	Überblick über die Atomabstände im Intermediat der Hydridbildung CaSi.	112

Literaturverzeichnis

- [1] Züttel, A.; *Naturwissenschaften*; **2004**; *91*(4); 157–172.
- [2] Eberle, U., Felderhoff, M., Schüth, F.; *Angew. Chem.*; **2009**; *121*(36); 6732–6757.
- [3] Kustov, L.M., Tarasov, A.L., Sung, J., Godovsky, D.Y.; *Mendeleev Commun.*; **2014**; *24*(1); 1–8.
- [4] Durbin, D., Malardier-Jugroot, C.; *Int. J. Hydrogen Energy*; **2013**; *38*(34); 14595–14617.
- [5] Aoki, M., Ohba, N., Noritake, T., Towata, S.; *Appl. Phys. Lett.*; **2004**; *85*; 387–388.
- [6] Kohlmann, H.; *J. Solid State Chem.*; **2010**; *183*(2); 367–372.
- [7] Holleman, A.F., Wiberg, N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Auflage; de Gruyter, Berlin New York, **2007**.
- [8] Mooser, E., Pearson, W.B.; *Phys. Rev.*; **1956**; *101*; 1608–1609.
- [9] Mooser, E., Pearson, W.B.; *Acta Cryst.*; **1959**; *12*(12); 1015–1022.
- [10] Müller, U.; *Anorganische Strukturchemie*; 6. Auflage; Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [11] Zintl, E.; *Angew. Chem.*; **1939**; *52*(1); 1–6.
- [12] Klemm, W.; *Proc. Chem. Soc.*; **1958**; ; 329–364.
- [13] Schäfer, H., Eisenmann, B., Müller, W.; *Angew. Chem.*; **1973**; *85*; 742–760.
- [14] Nesper, R.; *Prog. Solid St. Chem.*; **1990**; *20*; 1–45.

- [15] Gärtner, S., Korber, N.; T.F. Fässler (Herausgeber) *Zintl Ions*; Band 140 von *Structure and Bonding*; Springer, Berlin Heidelberg, **2011**; 25–57.
- [16] Häussermann, U.; *Z. Kristallogr.*; **2008**; *223*; 628–635.
- [17] Currao, A., Curda, J., Nesper, R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **1996**; *622(1)*; 85–94.
- [18] Armbruster, M., Wörle, M., Krumeich, F., Nesper, R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2009**; *635(12)*; 1758–1766.
- [19] Ohba, N., Aoki, M., Noritake, T., Miwa, K., Towata, S.i.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*; **2005**; *72(6)*; 075104.
- [20] Häussermann, U., Kranak, V.F., Puhakainen, K.; T.F. Fässler (Herausgeber) *Zintl Phases*; Band 990 von *Structure and Bonding*; Springer, Berlin Heidelberg, **2011**; 143–161.
- [21] Gingl, F., Vogt, T., Akiba, E.; *J. Alloys Compd.*; **2000**; *306*; 127–132.
- [22] Slepko, A., Demkov, A.A.; *Phys. Rev. B*; **2012**; *85(19)*; 195462.
- [23] Cordier, G., Czech, E., Schäfer, H.; *Z. Naturforsch. B*; **1982**; *37*; 1443.
- [24] Nagorsen, G., Posch, H., Schäfer, H., Weiss; *Z. Naturforsch. B*; **1969**; *24*; 1191.
- [25] Hoffmann, R.D., Pöttgen, R.; *Z. Kristallogr.*; **2001**; *216(3-2001)*; 127–145.
- [26] Björling, T., Noréus, D., Häussermann, U.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**; *128(3)*; 817–824.
- [27] Björling, T., Noréus, D., Jansson, K., Andersson, M., Leonova, E., Edén, M., Hålenius, U., Häussermann, U.; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **2005**; *44(44)*; 7269–7273.
- [28] Iandelli, A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **1964**; *330(3-4)*; 221–232.
- [29] Sichevych, O., Cardoso-Gil, R., Grin, Y.; *Z. Kristallogr.*; **2006**; *221*; 261–262.
- [30] Palenzona, A., Cirafici, S.; *J. Phase Equilib.*; **1992**; *13*; 32–35.
- [31] Bärnighausen, H.; *Comm. Math. Chem.*; **1980**; *9*; 139–175.
- [32] Itkin, V., Alcock, C.; *J. Phase Equilib.*; **1992**; *13*; 190–192.

- [33] Yatsenko, S.P., Semenov, B.G., Chuntunov, K.A.; *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metallurgiya*; **1978**; 5; 222–224.
- [34] Massalski, T.B.; *Binary Alloy Phase Diagrams*; Band 1; Metals Park, Ohio, **1987**.
- [35] Fornasini, M.L., Cirafici, S.; *Z. Kristallogr.*; **1990**; 190; 295–304.
- [36] Bobev, S., Bauer, E.D., Thompson, J., Sarrao, J.L.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **2004**; 277(1-2); 236–243.
- [37] Palenzona, A., Cirafici, S.; *J. Less-Common Met.*; **1979**; 63(1); 105–109.
- [38] Giedigkeit, R., Niewa, R., Schnelle, W., Grin, Y., Kniep, R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2002**; 628(7); 1692–1696.
- [39] Tillard, M., Belin, C.; *Inorg. Chem.*; **2009**; 48(19); 9250–9257.
- [40] Belan, B., Manyako, M., Gladyshevskii, R.; *Chem. Met. Alloys*; **2008**; 1; 343–347.
- [41] Merlo, F., Fornasini, M.; *J. Less-Common Met.*; **1967**; 13(6); 603 – 610.
- [42] Rieger, W., Parthé, E.; *Acta Cryst.*; **1967**; 22(6); 919–922.
- [43] Wu, H., Zhou, W., Udovic, T.J., Rush, J.J., Yildirim, T.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*; **2006**; 74(22); 224101.
- [44] Aoki, M., Ohba, N., Noritake, T., Ichi Towata, S.; *J. Alloys Compd.*; **2005**; 404-406; 402–404.
- [45] Manfrinetti, P., Fornasini, M.L., Palenzona, A.; *Intermetallics*; **2000**; 8(3); 223–228.
- [46] Palenzona, A., Pani, M.; *J. Alloys Compd.*; **2004**; 373(1-2); 214–219.
- [47] Okamoto, H.; *J. Phase Equilib. Diffus.*; **2008**; 29(5); 464–464.
- [48] Pani, M., Palenzona, A.; *J. Alloys Compd.*; **2008**; 454(1-2); L1–L2.
- [49] Predel, B.; O. Madelung (Herausgeber) *Dy-Er – Fr-Mo*; Band 5e von *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*; Springer, Berlin Heidelberg, **1995**.
- [50] Pöttgen, R., Hoffmann, R.D., Kufmann, D.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **1998**; 624(6); 945–951.

- [51] Weitzer, F., Prots, Y., Schnelle, W., Hiebl, K., Grin, Y.; *J. Solid State Chem.*; **2004**; *177(6)*; 2115–2121.
- [52] Wosylus, A., Prots, Y., Burkhardt, U., Schnelle, W., Schwarz, U., Grin, Y.; *Solid State Sci.*; **2006**; *8(7)*; 773–781.
- [53] Rietveld, H.M.; *J. Appl. Cryst.*; **1969**; *2*; 65–71.
- [54] Topas, Version 2.1; General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User Manual; Bruker AXS, Karlsruhe; **2003**.
- [55] Topas, Version 4.2; General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User Manual; Bruker AXS, Karlsruhe; **2008**.
- [56] Rodriguez-Carvajal, J.; FullProf 2.k, Version 5.20; **2011**.
- [57] Cheary, R.W., Coelho, A.; *J. Appl. Crystallogr.*; **1992**; *25(2)*; 109–121.
- [58] Hansen, T.C., Henry, P.F., Fischer, H.E., Torregrossa, J., Convert, P.; *Meas. Sci. Technol.*; **2008**; *19(3)*; 034001.
- [59] Kohlmann, H., Kurtzemann, N., Wehrich, R., Hansen, T.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2009**; *635(15)*; 2399–2405.
- [60] Widenmeyer, M., Niewa, R., Hansen, T.C., Kohlmann, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2013**; *639(2)*; 285–295.
- [61] Dutta, B.N., Dayal, B.; *Phys. Status Solidi B*; **1963**; *3(12)*; 2253–2259.
- [62] LAMP, the Large Array Manipulation Program.
http://www.ill.eu/data_treat/lamp/the-lamp-book/.
- [63] Wenderoth, P., Kohlmann, H.; *Inorg. Chem.*; **2013**; *52(18)*; 10525–10531.
- [64] Auffermann, G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2002**; *628(7)*; 1615–1618.
- [65] Tagawa, Y., Sakurai, J., Komura, Y., Ishimasa, T.; *J. Less-Common Met.*; **1986**; *119(2)*; 269–275.
- [66] Pelleg, J., Kimmel, G., Dayan, D.; *J. Less-Common Met.*; **1981**; *81(1)*; 33–44.
- [67] Wang, C., Jin, Z., Du, Y.; *J. Alloys Compd.*; **2003**; *358(1-2)*; 288–293.

- [68] Becker, J.N.; *Synthese und Charakterisierung ausgewählter Zintl-Phasen der Gruppen 13 und 14 sowie von deren Hydrierprodukten*; Vertiefungsarbeit; Universität des Saarlandes; **2013**.
- [69] Ting, V.P., Henry, P.F., Kohlmann, H., Wilson, C.C., Weller, M.T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2010**; *12*; 2083–2088.
- [70] Weller, M.T., Henry, P.F., Ting, V.P., Wilson, C.C.; *Chem. Commun.*; **2009**; ; 2973–2989.
- [71] Armbruster, M.; *Reaktionen von Wasserstoff mit Zintl-Phasen*; Dissertation; ETH Zürich; **2008**.
- [72] Kohlmann, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2010**; *2010(18)*; 2582–2593.
- [73] Kohlmann, H.; *Physica B*; **2000**; *276-278*; 288–289.
- [74] Kohlmann, H., Gingl, F., Hansen, T., Yvon, K.; *Angew. Chem.*; **1999**; *111(13-14)*; 2145–2147.
- [75] Brese, N.E., O’Keeffe, M., Dreele, R.B.V.; *J. Solid State Chem.*; **1990**; *88(2)*; 571–576.
- [76] Bronger, W., Chi-Chien, S., Müller, P.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **1987**; *545(2)*; 69–74.
- [77] Hellner, E.; *Z. Anorg. Chem.*; **1950**; *261(3-4)*; 226–236.