

Festkörperchemie 2011

Im vergangenen Jahr ging die Festkörperchemie an ihre Grenzen – und darüber hinaus. Nanotechnik, Physik, organische Festkörperchemie und materialwissenschaftliche Anwendung ergänzen und bereichern die traditionelle Festkörperchemie. Mehrere Längen- und Zeitskalen wurden integriert, um Fragen zur Energie, zu funktionellen Hybridmaterialien, alternativen Syntheserouten und zur Aufklärung ungewöhnlicher physikalischer Eigenschaften zu bearbeiten.

◆ Die Grenzen der klassischen Disziplinen verschwimmen und machen einem neuen Verständnis Platz, in dem Nanotechnik, Physik, organische Festkörperchemie und materialwissenschaftliche Anwendung die traditionelle Festkörperchemie ergänzen und bereichern. Der Festkörperbegriff wurde um Materialien ergänzt, Prozesse über viele Skalen hinweg betrachtet sowie neue Methoden in Synthese und Charakterisierung entwickelt, welche die traditionelle Disziplin erweiterten. Diese zunehmende Breite spiegelt sich im Namen der GDCh-Fachgruppe – Festkörperchemie und Materialforschung –, aber auch in den Zeitschriften, in denen publiziert (und gelesen) wird – darunter Journale wie *Nat. Mater.* und *Physical Reviews B*.

Die bearbeiteten Fragen erstreckten sich von der Bindungstheorie und Quantenmechanik über Molekül und Festkörper bis hin zur Prozesstechnik und Anwendung. Betrachtet man beispielsweise die Lithiumionenbatterie, so werden einerseits fundamentale Fragen zur Lithiuminterkalation aufgeworfen und in eleganten elektronenmikroskopischen Modellexperimenten mit einem Siliciumnanodraht auf der Nanoskala nachvollzogen. Andererseits kommt auch die materialwissenschaftliche und technische Seite nicht zu kurz, indem makro-

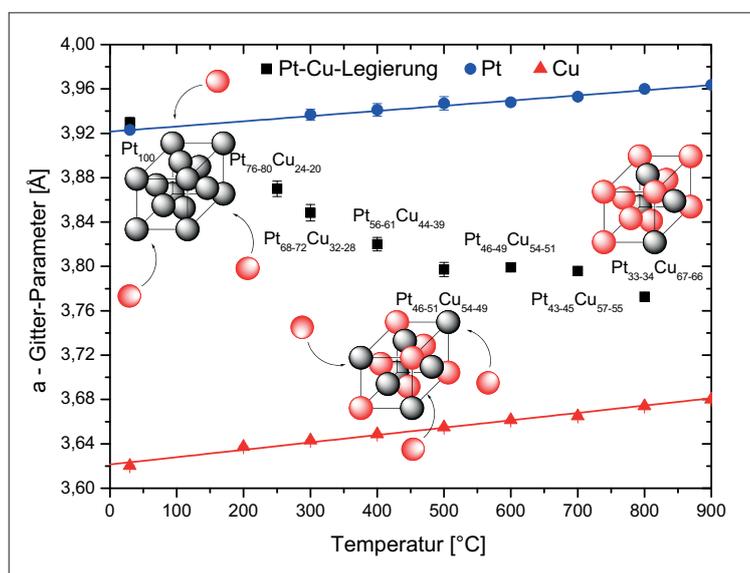


Abb. 1. Struktur und Zusammensetzung einer bimetallic Pt-Cu-Nanolegierung als Funktion der Temperatur.

skopische Elektroden strukturiert werden, um die Elektronenleitfähigkeit zu verbessern. Um mit der Vielfalt der Fragen mithalten zu können, mussten und müssen auch die Methoden weiterentwickelt werden. Auch hier war und ist Flexibilität gefragt; von der Laserinduzierten Breakdown Detektion (LIBD) bis hin zur Tomographie großer Proben muss alles möglich sein. Techniken, die Bulk- und lokale Information vereinen, sind hierbei besonders interessant, genau wie die Weiterentwicklung zeitaufgelöster Methoden zur Untersuchung von Diffusions- und Reaktionsmechanismen.

Energie – strukturiert zum Erfolg

◆ Egal ob Lithiumionenbatterie, Redox-Flow-Zelle, Direktmethanol- oder Festoxidbrennstoffzelle – Energiespeicherung und -wandlung sind Themen, die uns in der Vergangenheit beschäftigten und denen wir uns auch in der Gegenwart und Zukunft stellen müssen. Doch während früher vorrangig nach besseren Materialien für die jeweilige Anwendung gesucht wurde, stand im vergangenen Jahr die gezielte Strukturierung der funktionellen Einheit, z.B. der Elektrode, im Mittelpunkt. Funktion durch Struktur, und zwar auf der Nano-, Mikro- und Makroskala.

Dafür müssen neue Materialien mit einer besonders geeigneten Morphologie entwickelt werden sowie Prozesstechnologien, die diese entsprechend nutzen.

Oezaslan et al. befassten sich mit der Strukturbildung in Pt-Cu-Nanolegierungen, wie sie in Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzellen Anwendung finden.¹⁾ Diese zeigen ein noch weitgehend unverstandenes kristallographisches Phasenverhalten, das vielfach stark vom Verhalten der Bulkphase abweicht. Mit In-situ-Hochtemperatur-Röntgenbeugung gingen die

Autoren der Bildungskinetik der Phasen, zeitabhängigen Änderungen der Zusammensetzung und dem Partikelwachstum auf den Grund. Abbildung 1 (S. 251) zeigt den Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter, der Partikelzusammensetzung und der Temperatur. Dabei beeinflussen die Heizrate, die Temperatur und die Haltezeit die mikroskopische Legierungsbildung signifikant. Während die Temperatur offensichtlich den Cu-Gehalt kontrolliert, führen längere Haltezeiten vorrangig zum Partikelwachstum. Nur während

des Abkühlens kommt es in den Nanoteilchen zu Ordnungsvorgängen. Durch ein genaueres Verständnis dieser Prozesse lassen sich in Zukunft maßgeschneiderte Nanolegierungen für Energie-, aber auch andere Anwendungen entwickeln.

Strukturbildung auf der Nanoskala ist ebenfalls einer der Schwerpunkte in den Arbeiten von Fichtner und Mitarbeitern zu Lithiumbatteriekathoden.²⁾ Sie berichten über eine modifizierte Synthesemethode für Konversionsmaterialien, mit der sich ein Fe-LiF-C-Nanokomposit mit deutlich verbesserten Eigenschaften herstellen lässt. Das Material entsteht über die Pyrolyse einer Ferrocen-LiF-Mischung und besteht aus einem verzweigten Nanoröhrennetzwerk, in dem Fe-, Fe-C- und LiF-Nanopartikel gleichmäßig verteilt sind (Abbildung 2). Der enge Kontakt zwischen den einzelnen Aktivkomponenten bedingt eine höhere Zyklenstabilität, die in einem kugelmahlenden Referenzmaterial, in dem die spezifische Nanostruktur zerstört wurde, nicht mehr zu beobachten ist. Folglich ist die Materialstrukturierung maßgeblich für dessen optimierte Performance verantwortlich.

Nicht nur die geometrische, auch die elektronische Struktur muss auf die entsprechende Reaktion maßgeschneidert sein, wie die Gruppe um Hubert Gasteiger und Yang Shao-Horn für Oxidkatalysatoren mit Perowskitstruktur zeigte.³⁾ Für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), die sowohl für Brennstoffzellen als auch für Lithium-Luft-Batterien essenziell ist, muss die Kovalenz zwischen Metall-3d- und Sauerstoff-2d-Orbitalen erhöht werden. Je höher der kovalente Beitrag zur B-O₂²⁻-Bindung, umso stabiler die Bindung des Adsorbats an die Oxidoberfläche und umso schneller der Ablauf der ORR. Ein grundlegendes Verständnis dieser und ähnlicher Prozesse könnte nach Ansicht der Autoren die Entwicklung hochaktiver, nichtedelmetallhaltiger Oxidkatalysatoren für die ORR in elektro-

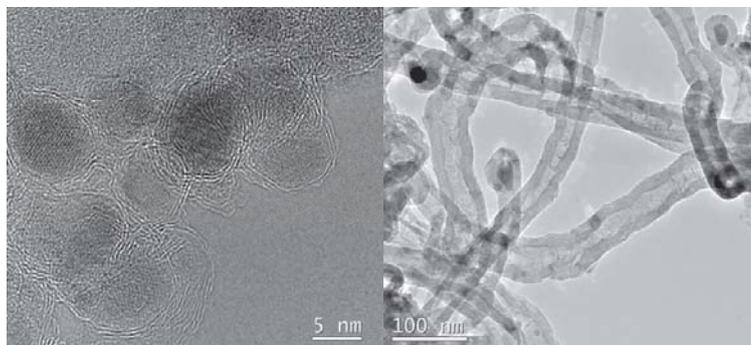


Abb. 2. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des frisch hergestellten Fe-LiF-C-Nanokomposits belegen den engen Kontakt der Aktivkomponenten.

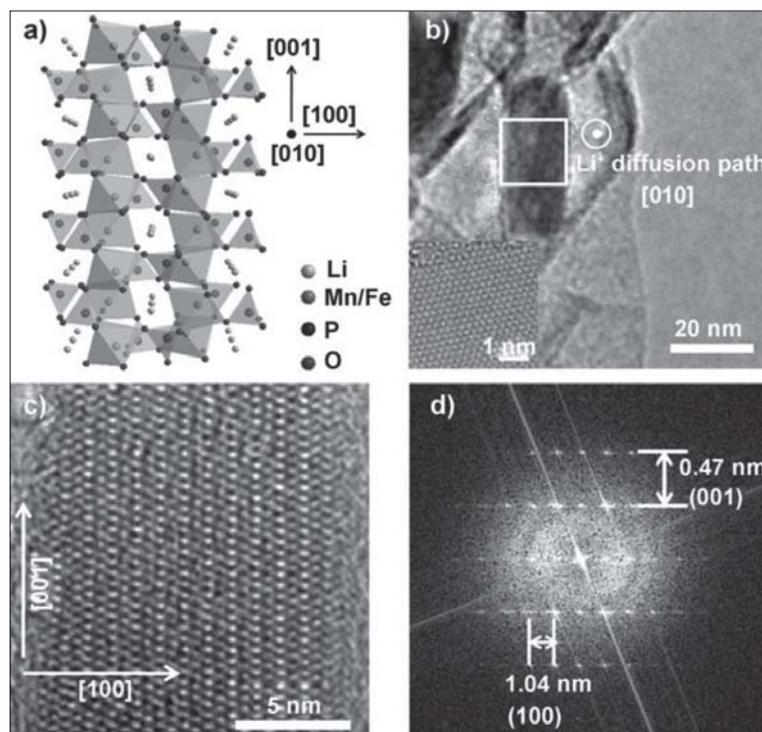


Abb. 3. Hochaufgelöstes TEM-Bild eines individuellen LiMn_{0,75}Fe_{0,25}PO₄-Nanostäbchens auf einem reduzierten und mild oxidierten Graphenoxid-Substrat (rmGO). a) Darstellung der Kristallstruktur, b) TEM-Bild und aberrationskorrigierte TEM-Struktur, c) hochaufgelöstes TEM-Bild, d) FFT der in c) gezeigten Gitterstruktur.

chemischen Speicher- und Wandlertechniken entscheidend voranbringen. Dazu müssen sich solche Erkenntnisse allerdings einfach und unmittelbar in die Anwendung übertragen lassen.

Funktioniert ein neu entwickeltes Material auf der Nanoskala, muss sich seine Eignung in der Anwendung bestätigen. Dazu gibt es eine vielversprechende Arbeit von Kubiak et al. zu TiO_2 -Nanopartikeln mit unterschiedlicher Morphologie.⁴⁾ Proben mit der gleichen Kristallstruktur (Anatas), aber unterschiedlicher spezifischer Oberfläche und Porengrößenverteilung wurden über verschiedene Syntheserouten präpariert und auf ihre Eignung für Lithiumionenbatterien untersucht. Dabei war ein signifikanter Einfluss der Materialmorphologie auf kritische Betriebsparameter wie die Zyklenstabilität nachweisbar. Eine mesoporöse Struktur erscheint der Gruppe um Wohlfahrt-Mehrens als der Schlüssel zu einer verbesserten Oberflächenkinetik bei gleichzeitig guter mechanischer Stabilität der Elektrode.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangen Wang und Kollegen.⁵⁾ Die Autoren berichten über eine Elektrodenstruktur aus $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ -Nanostäben, die auf Graphenschichten aufgewachsen wurde. Auch bei diesen Nanorods scheint die gute Leistung des Materials hauptsächlich durch die Struktur und Morphologie bedingt. Abbildung 3 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Elektrode und illustriert den guten Kontakt zwischen der leitenden und der nichtleitenden Phase. Das Graphen schaffte eine hohe elektrische Leitfähigkeit im ansonsten extrem isolierenden Kathodenmaterial, die offensichtlich für die exzellente Performance verantwortlich ist.

Wie aus den beiden letztgenannten Arbeiten^{4,5)} hervorgeht, bestimmt vor allem die Syntheseroute die Morphologie eines Materials. Die Struktur der Elektrode wird gleichermaßen durch die Herstellung der Schicht sowie die Prozess-

technik vorgegeben. Von dort ist es nur ein kleiner Schritt bis zur maßgeschneiderten 3D-Architektur. Will man die Transportpfade von Ionen und Elektronen in der Elektrode gezielt beeinflussen, dann sollte dies über ein kontrolliertes 3D-Design geschehen.

Ein Beispiel für gezielte Elektrodenstrukturierung stellen Cheah et al. vor.⁶⁾ Sie stellten glatte amorphe Vanadiumpentoxid-Nanofasern durch einen Elektrospinning-Prozess aus den Sol-Gel-Präkursoren Vanadylacetonat und Polyvinylpyrrolidon her. Elektrospinning bietet sich als ein kostengünstiges Verfahren an, das variable Fasergeometrien erzeugt. Nach 15-minütigem Sintern bei 400°C werden 20 bis $50\ \mu\text{m}$ lange, poröse Strukturen aus polykristallem V_2O_5 beobachtet. Diese zeigen eine geringere Neigung zu irreversiblen Phasenumwandlungen und dadurch eine bessere Zyklenstabilität. Der enge Kontakt zwischen den einzelnen Fasern erlaubt gute Lade- und Entladeraten, während die große elektro-

chemische Oberfläche des gespannten Netzwerks die Benetzung des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten verbessert.

Durch Kohlenstoffschäume und deren anschließende Imprägnierung mit dem aktiven Kathodenmaterial entsteht ebenfalls eine 3D-Struktur, welche die Leistungsfähigkeit der Elektrode steigert.⁷⁾ Dabei wurde LiFePO_4 über einen Pecchini-unterstützten umgekehrten Polyolprozess synthetisiert und aus wässriger Lösung auf kommerziell erhältliche Kohlenstoffschäume abgeschieden. Nach Temperung unter Stickstoffatmosphäre bei 600 bis 700°C entstand die typische Olivinstruktur mit Partikelgrößen von unter 20 nm und homogener Beschichtung des Substrats. Zwar liegen die elektrochemischen Kenngrößen dieser Materialien noch nicht im Bereich kommerzieller Systeme, dennoch versprechen sich die Autoren zukünftig erfolgreiche Anwendungen, sollte es gelingen, die Beschichtung weiter zu optimieren. →

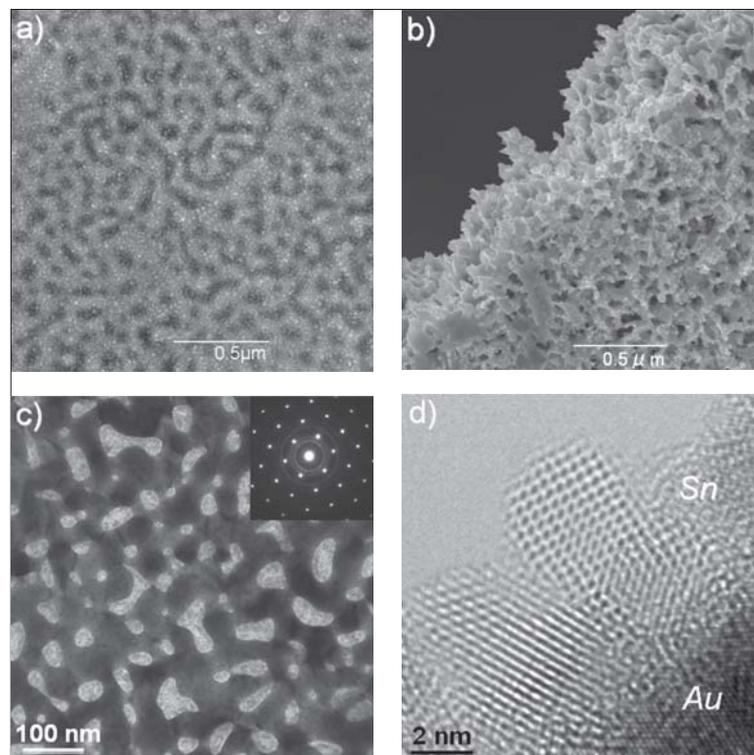


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der 3D-nanoporösen Au-geträgerten Sn-Filme; a) Übersichtsrastrerbild und b) höher aufgelöstes Rastrerbild an einem Querschnitt, c) TEM-Übersichtsbild mit zugehörigem SAED-Bild und d) HRTEM-Bild der an das Au-Substrat angebondenen Sn-Nanopartikel.

Abbildung 4 (S. 253) zeigt raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Sn-Films auf einem dreidimensional strukturierten Au-Substrat.⁸⁾ Die poröse Substratstruktur wurde durch Dealloying gefolgt von einer stromlosen Abscheidung erzeugt, wobei die Poren des Substrats als Fallen für die nanokristallinen Zinnpartikel dienen. Die Wandstärke der Poren liegt bei 20 bis 50 nm, und die deponierten Sn-Partikel sind kleiner als 10 nm. Die 3D-Struktur bleibt während 140 Lade- und Entladezyklen stabil. Allerdings lässt eine geringfügige Kapazitätsabnahme den Schluss zu, dass sich die Struktur im Betrieb geringfügig ändert. Die poröse Struktur lässt auch größere Volumenänderungen zu und trägt damit zum verbesserten Kapazitätserhalt bei. Ließe sich das Gold zukünftig durch ein weniger edles Material ersetzen, böte sich die Chance, leistungsfähige mikrostrukturierte Anoden für Li-basierte Systeme zu entwickeln.

Eine ebenfalls hierarchische Struktur zur Anwendung in Lithi-

umionenbatterien wurde an der Universität Gießen über ein Templatverfahren hergestellt.⁹⁾ Dabei wurde ein geordneter $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Spinnell (LTO) mit wohldefinierter mesoporöser Morphologie und einer nanokristallinen Gerüststruktur erhalten, indem ein Diblock-Copolymer als Templat in einem konventionellen Sol-Gel-Verfahren verwendet wurde. Die anfangs amorphe Struktur kristallisierte vollständig und phasenrein, ohne dabei ihre nanoskalige Porosität einzubüßen. Die gezielte Strukturierung verbessert die elektrochemischen Eigenschaften entscheidend. So berichten die Autoren über eine signifikante Verbesserung der Lithiuminterkalation aufgrund der speziellen Filmmorphologie sowie eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit, die sich in derselben Größenordnung bewegt wie nanokristallines LTO trotz der erhöhten Zahl an Korngrenzen und Fest-Luft-Grenzflächen.

Nicht nur für Anwendungen in Lithiumionenbatterien, sondern auch für Brennstoffzellen sind Elektrodenstrukturierungen nicht

zu vernachlässigen. Eine einfache und variabel handhabbare Strukturierungsmöglichkeit wurde in einer Zusammenarbeit zwischen der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) und der TU Darmstadt entwickelt.¹⁰⁾ Hierbei dienten schwerionenbestrahlte und geätzte Polymerfolien als Template für Nanodrähte, die durch Elektrodeposition in den Nanokanälen abgeschieden wurden. 3D-verbundene Nanodrahtnetzwerke entstanden über Templatbestrahlung mit unterschiedlichen Einfallswinkeln. So ließen sich stabile Platinnetzwerke präparieren (Abbildung 5), welche die Methanolelektrooxidation als brennstoffzellenrelevante Testreaktion hervorragend katalysierten. Mögliche Anwendungsgebiete solcher und ähnlicher Nanonetzwerke sind u. a. langzeitstabile Elektroden für Niedertemperaturbrennstoffzellen, vor allem, wenn es gelingen sollte, das teure Edelmetall durch günstigere Alternativen zu ersetzen.

In Zukunft sind hier – gerade durch unkonventionelle Ideen, wie sie aus dem Dialog unterschiedlicher Disziplinen erwachsen – weitere Fortschritte zu erwarten.

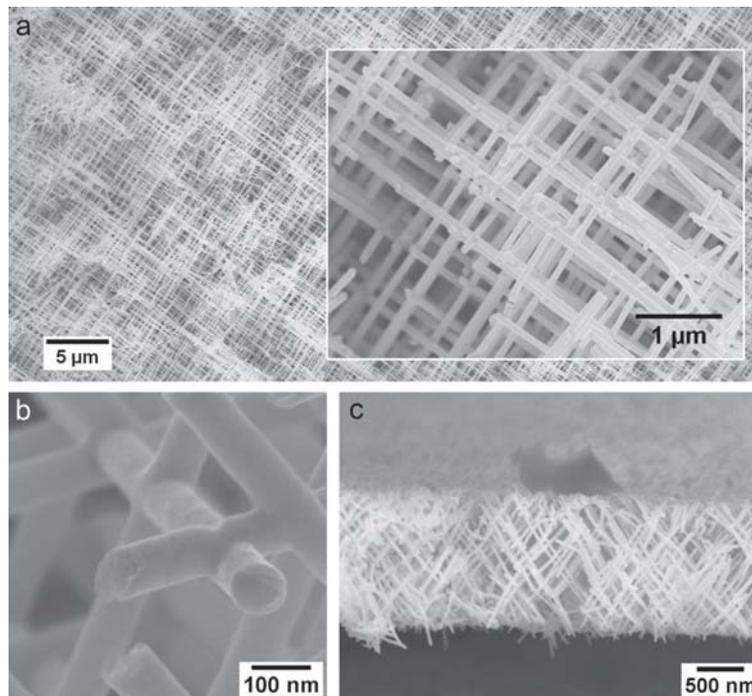


Abb. 5. Verschiedene Ansichten der Platin-Nanodrahtnetzwerke; a) REM-Übersichtsaufnahme eines Stücks aus einem größeren Netzwerk. Der Ausschnitt zeigt einen Bereich in höherer Auflösung, b) Kreuzungen der 1D-Bausteine illustrieren die gute Konnektivität, c) Querschnittsaufnahme eines dünnen, aber dennoch mechanisch stabilen Netzwerks.

Methodik – klein kommt groß raus

◆ Mit der Entwicklung komplexer Materialien und maßgeschneiderter Composite wachsen die Anforderungen an die Methoden. Bestehende Techniken müssen um zeit- und orts aufgelöste ergänzt, In-situ- und In-operando-Techniken gezielt (weiter)entwickelt werden, um Reaktions- und Diffusionsprozesse in Festkörpern, Modellsystemen, aber auch in realen Proben verfolgen zu können. Dabei sind flexible Methoden unverzichtbar, die auch die In-situ-Messung von Elementen mit niedrigen Kantenenergien wie C und Li ermöglichen.

Die Gruppe um Maier berichtete im August 2011 über eine Methode, mit der sich die Bildung fraktaler SiO_2 -Partikelnetzwerke, ausgehend von einem kolloidalen Aus-

gangszustand *in situ* beobachten lässt.¹¹⁾ Dieser Technik liegt die hohe Lithiumionenleitfähigkeit zugrunde, die entsteht, wenn Silica-partikel in Kontakt mit einem lithi-umsalzhaltigen Elektrolyten kommen. Dabei nimmt die ionische Leitfähigkeit als Funktion der Zeit zu, entsprechend der langsamen Ausbildung von Partikelnetzwerken bis hin zur Perkolation hochleitfähiger Grenzflächen. Zusätzlich zu den Leitfähigkeitsmessungen wurden zeitabhängige Zeta-Potenzialmessungen und konfokale Fluoreszenzlasermikroskopie angewandt und die experimentellen Ergebnisse mit Monte-Carlo-Simulationen in Kombination mit Finite-Elemente-Methoden semi-quantitativ modelliert. Mit diesen und ähnlichen Untersuchungen lässt sich das Verständnis der Bildung oxidischer Netzwerke verbessern.

Neue Möglichkeiten der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden ebenfalls demonstriert.^{12,13)} Beide zitierten Publikationen widmen sich vielversprechenden Kohlenstoffmodifikationen wie Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und N-dotiertem Graphen. Diese Materialien haben kürzlich einige Bedeutung für Anwendun-

gen in Brennstoffzellen, Batterien und der Katalyse erlangt, obgleich viele ihrer grundlegenden Eigenschaften noch längst nicht verstanden sind. Chamberlain et al.¹²⁾ zeigten, dass nicht nur die äußere Oberfläche der CNTs an vielen chemischen Reaktionen teilnimmt, sondern dass auch die innere Oberfläche aktiv sein kann. Nanometergroße Ausbauchungen der CNTs wurden mit hochaufgelöstem aberationskorrigiertem TEM (HRTEM) sichtbar gemacht. Die Ausbauchungen wachsen aus dem Röhreninnern, wenn dort ein Übergangsmetallkatalysator vorhanden ist, und bieten Perspektiven für die Katalyse.

Die Gruppe um Kaiser beschreibt, wie mit einer Kombination von HRTEM-Experimenten und Ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen elektronische Zustände an Punktdefekten, anderen nichtperiodischen Anordnungen und nanoskaligen Objekten untersucht werden können, die nicht durch Elektronen- oder Röntgenbeugungsexperimente zugänglich sind.¹³⁾ Beispielhaft wurden N-substituiertes Graphen und hexagonales Bornitrid (hBN) betrachtet und die experimentell beobachteten Kontrast-

unterschiede im TEM-Bild spezifischen Details in der simulierten Elektronenverteilung zugewiesen. Dadurch lässt sich tatsächlich die Substitution eines Atoms im Graphen nachweisen (Abbildung 6). Allerdings stellt eine solche Analyse auch verschärfte Anforderungen an das zu untersuchende Material. So sollte es unter dem Elektronenstrahl außerordentlich stabil sein, um lange Belichtungszeiten zu ermöglichen, wie sie für ein gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis unerlässlich sind. Weiterhin ist eine wohldefinierte und ultradünne Probengeometrie für die aufwendige und präzise Analyse notwendig.

Über die komplette Strukturaufklärung eines realen Materials, das bereits in Lithiumionenbatterien eingesetzt wird, berichten Hadermann et al.¹⁴⁾ Sie lösten die Kristallstruktur des Hochvoltkathodenmaterials $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ mit Präzessions-elektronenbeugung (PED) und bestimmten so auch die Lage der leichten Li-Atome. Dazu nahmen sie PED-Pattern für 13 verschiedene kristallographische Zonen auf, indizierten sie und verwendeten sie zusammen mit den Zellparametern und der chemischen Zusammensetzung als Ausgangsdaten für die

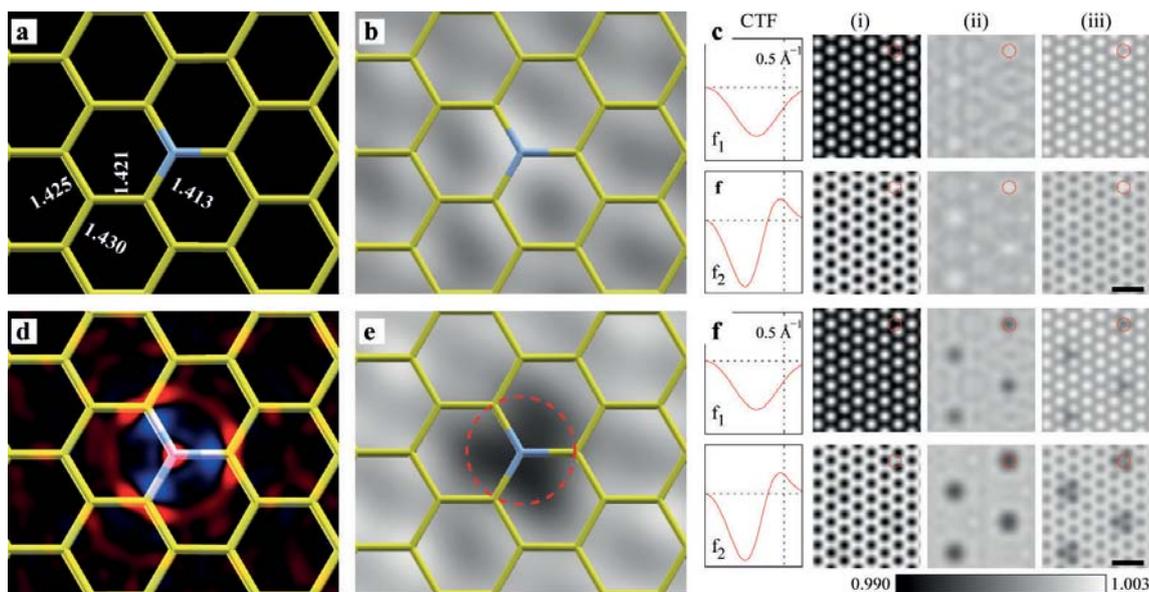


Abb. 6. Ladungsverteilung, projizierte Potentiale und TEM-Simulationen eines N-dotierten Graphens; a) relaxierte Atomkonfiguration einer N-Substitution in Graphen, b) projiziertes Potential, c) TEM-Simulation für zwei verschiedene experimentelle Bedingungen, d) Atomstruktur und Änderungen der projizierten Elektronendichte (blau = niedriger, rot = höher), e) DFT-Berechnung des projizierten Potentials, f) TEM-Simulation unter Verwendung der DFT-basierten Potentiale.

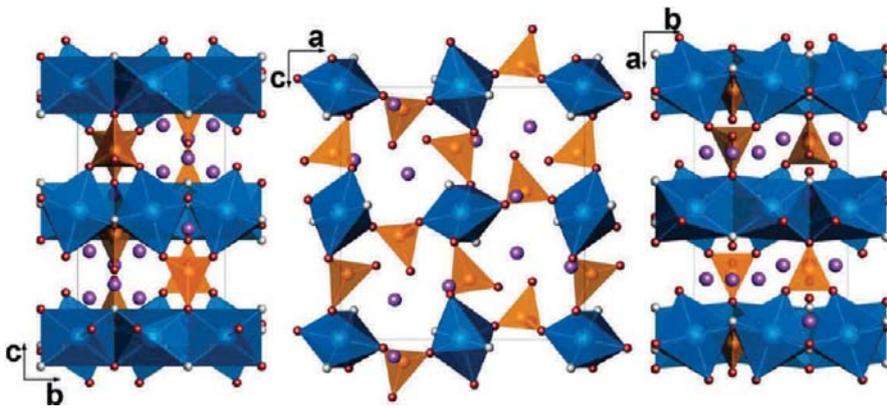


Abb. 7. Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ in drei verschiedenen Projektionen.
 CoO_4F_2 -Oktaeder: blau, PO_4 -Tetraeder: orange.

Strukturlösung über direkte Methoden. Unendlich ausgedehnte Ketten kantenverknüpfter CoO_4F_2 -Oktaeder sind über PO_4 -Tetraeder in ein 3D-Netzwerk eingebunden. Die Ketten und Phosphatanionen zusammen begrenzen die Kanäle, die mit Li gefüllt sind (Abbildung 7). Die Autoren zeigen so, dass PED für die Strukturaufklärung Li-basierter Batteriematerialien einsetzbar ist, und das sogar für einzelne bis zu mikrometergroße Kristallite.

Anders als in den oben beschriebenen Arbeiten beschäftigen sich Joos et al. weder mit der elektronischen Struktur noch mit der Kristallstruktur, sondern mit der Mikrostruktur von porösen Elektroden.¹⁵⁾ Polarisationsverluste innerhalb der Elektroden von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) hängen

sowohl von deren Materialzusammensetzung als auch von deren Mikrostruktur ab. Die genaue Kenntnis möglichst vieler Mikrostrukturparameter – etwa der Oberfläche, dem Volumen-zu-Porositätsanteil und der Tortuosität – erlaubt es, diese Abhängigkeiten besser zu verstehen und damit zielgerichtet die Leistung der Elektroden zu verbessern. Ein detailliertes Bild der Mikrostruktur ermittelten die Autoren mit FIB/SEM und Rekonstruktion (Abbildung 8). Hierbei ist vor allem die Wahl des verwendeten Algorithmus und des Graustufen-Schwellwerts von Bedeutung, um eindeutig zwischen Material und Pore zu unterscheiden und somit ein realistisches Bild der 3-dimensionalen Struktur zu erhalten.

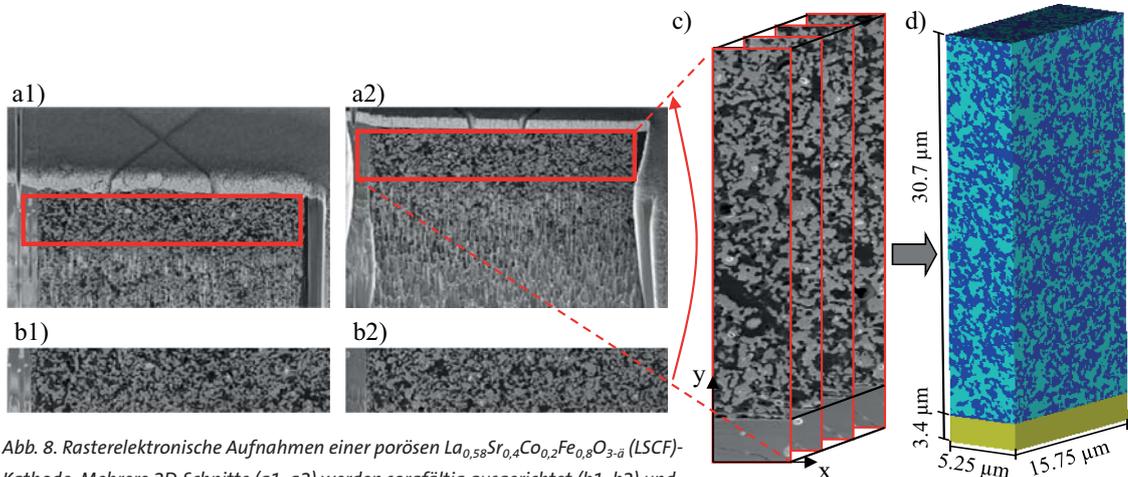


Abb. 8. Rasterelektronische Aufnahmen einer porösen $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-Kathode. Mehrere 2D-Schnitte (a1, a2) werden sorgfältig ausgerichtet (b1, b2) und gestapelt (c), um eine 3D-Rekonstruktion der Mikrostruktur zu erhalten (d).

Exotische Vielfalt

◆ Ionische Flüssigkeiten wurden bereits für die verschiedensten Anwendungen diskutiert, sei es in der heterogenen Katalyse, in Brennstoffzellen oder in Lithiumionenbatterien. Über ein neues Einsatzgebiet berichtet die Gruppe um Endres, welche die Plasmaelektrochemie in ionischen Flüssigkeiten als alternative Synthesestrategie für Nanoteilchen nutzt.¹⁶⁾ Hierbei dienen stabile Glimmentladungsplasmen als freie Elektroden für die Herstellung metallischer und halbleitender Nanoteilchen in ionischen Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten erlauben es ionische Flüssigkeiten aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks, besonders stabile und homogene Plasmen zu erzeugen. Abbildung 9 zeigt ein Plasmaexperiment in $\text{Si}_4/[\text{Py}_{1,4}]\text{Tf}_2\text{N}$, in dessen Verlauf (von links nach rechts) eine Farbveränderung auftritt. 20 nm große Partikel wurden hergestellt, die sich allerdings nicht von der flüssigen Phase trennen ließen. Im Gegensatz dazu verlief die Herstellung von Ge-Nanoteilchen in $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ erfolgreich, so dass die Autoren die Synthese von halbleitenden Nanopartikeln durch ein Plasma als prinzipiell möglich ansehen.

Nicht minder elegant sind Elektrosponning-Prozesse, um Fasern herzustellen, die als Trägerstruktur

für Partikel mit metallorganischer Gerüststruktur (MOF) dienen.¹⁷⁾ Diese flexiblen, textilartigen Substrate lassen sich u. a. in der Gasreinigung einsetzen. HKUST-1 und MIL-100(Fe) wurden erstmals auf verschiedenen Polymerfasern abgedruckt. Kamen hierbei Fasern zum Einsatz, deren Durchmesser kleiner als der MOF-Partikeldurchmesser waren, ließen sich spinnenwebartige Strukturen mit bis zu 80 Gew.-% MOF-Beladung präparieren. Basierend auf diesen Morphologien erscheint es Kaskel et al. möglich, funktionelle Textilien beispielsweise für Schutzkleidung gegen toxische Substanzen zu erzeugen.

Synthesechemie – ionisch ergänzt klassisch

◆ Das breite Spektrum der physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten schafft Reaktionsbedingungen, die den Zugang zu neuen, durch klassische anorganische Methoden nur schwer oder gar nicht darstellbare Verbindungen ermöglichen.

Die Oxidationsbeständigkeit eines eutektischen Gemisches der ionischen Flüssigkeiten $[C_{10}MPyr]Br$ ($C_{10}MPyr$: *N*-Decyl-*N*-methylpyrrolidinium) und $[C_4MPyr]OTf$ (OTf : Triflat) lässt sich beispielsweise nutzen, um nach Zugabe von elementarem Brom das neue Polybromid $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ zu erhalten. Den Autoren zufolge fungiert dabei $[C_{10}MPyr]Br$ als Bromidonor und $[C_4MPyr]OTf$ als Verflüssiger, der das eutektische Gemisch auch unterhalb von Raumtemperatur flüssig hält und dadurch die Einkristallzucht ermöglicht. $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ ist das erste 3D-Polybromidnetzwerk, das ausschließlich aus Bromatomen aufgebaut ist (Abbildung 10). Es hat die erstaunliche Eigenschaft, dass trotz des hohen Bromgehalts bis 60 °C kein Brom verdampft.¹⁸⁾

Ligandenfreie Goldcluster, die in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluorborat ($[C_4mim][BF_4]$) dispergiert vorliegen, lassen sich

quantisiert aufladen. Dabei reicht die Stabilisierung durch die ionische Flüssigkeit aus, um den Ladungszustand um bis zu vier Elementarladungen zu ändern. Durch Kombination der experimentellen Ergebnisse mit DFT-Simulationen zeigten die Autoren, dass Umorientierungen in der Struktur der sie umgebenden Flüssigkeitshülle zu der Kapazitätsvarianz der Nanopartikel führen.¹⁹⁾

Die Suche nach Quantenspinflüssigkeiten (quantum spin liquids, QSL), also Materialien, in denen die durch magnetische Frustration erzeugten Quantenfluktuationen bis zu sehr tiefen Temperaturen die Bildung magnetischer Ordnung unterdrücken, wird durch ionische Flüssigkeiten ebenfalls erleichtert. So wurde $[NH_4]_2[C_2H_{14}N][V_7O_6F_{18}]$, eine Verbindung, die ein Kagomé-Netzwerk basierend auf $V^{4+}(d^1)$ -Ionen mit $S = 1/2$ enthält, ionothermal synthetisiert. Die Autoren sahen sich dabei mit zwei gegenläufigen Trends konfrontiert: Einerseits zeigten frühere Untersuchungen der Gruppe bezüglich der Hydro-/Solvotherrmalsynthese von Vanadi-

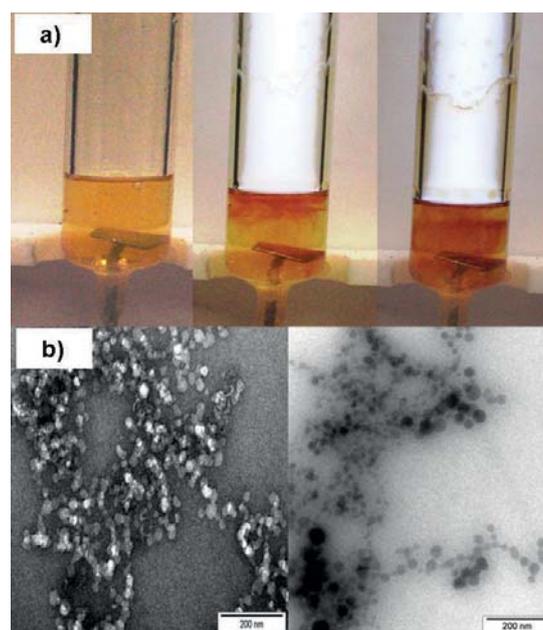
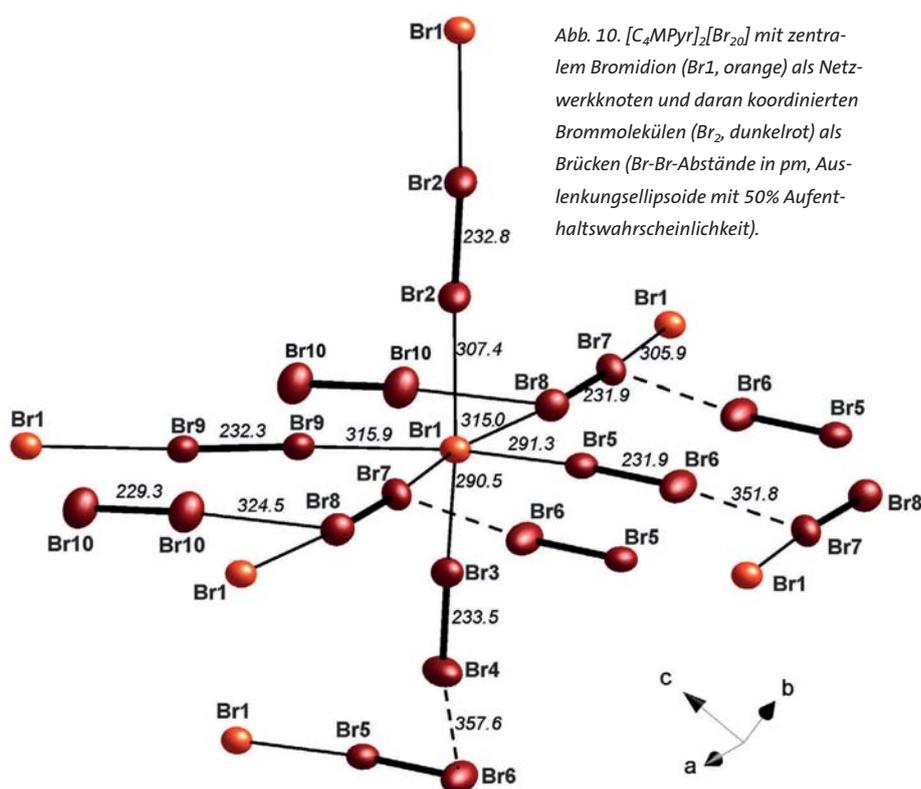


Abb. 9. a) 30-minütiges Plasmaexperiment in ionischer Flüssigkeit, b) REM- und TEM-Aufnahme der so präparierten Nanoteilchen.

umfluoriden und -oxyfluoriden eine Korrelation zwischen steigender Reaktionstemperatur und der Bildung höher dimensionaler Strukturen. Andererseits neigt Vanadium zur Bildung der Oxidationsstufe III (V^{3+}, d^2) bei höheren Temperaturen, was die Synthese von multidimensionalen V^{4+} -Strukturen er-



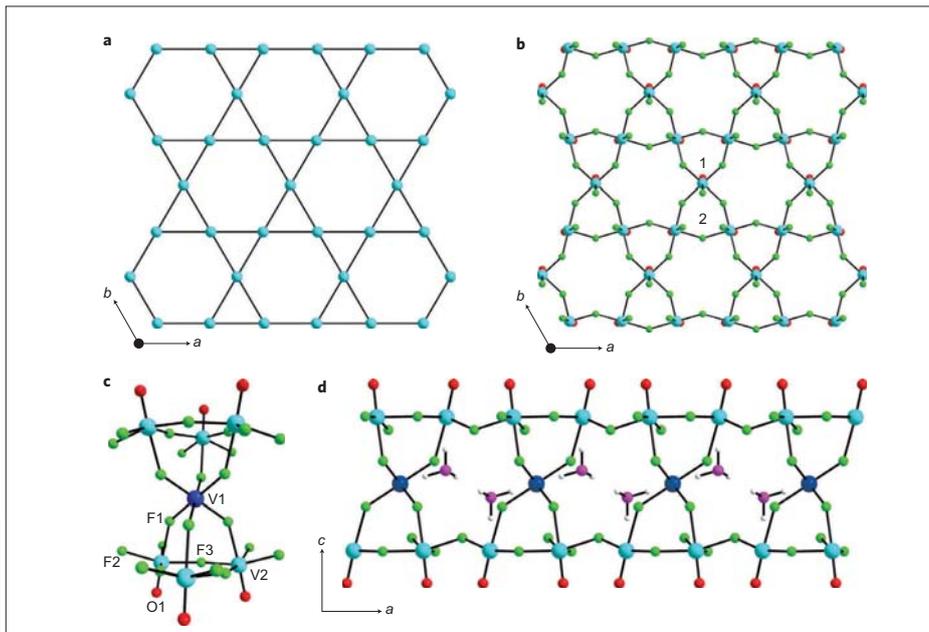


Abb. 11. Struktur der Kagomé- und der doppelsäulenförmigen Schichten in $[\text{NH}_4][\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}][\text{V}_7\text{O}_6\text{F}_{18}]$. a) Archetypisches Kagomé-Netz; b) V^{4+} -enthaltendes Kagomé-Netz in der Verbindung (Blick parallel zur c -Achse); c) Pyrochlorartige heptamere Baueinheiten des anorganischen Gerüsts: $\text{V}_2 = \text{V}^{4+}$ Position innerhalb der Kagomé-Schicht, $\text{V}_1 = \text{V}^{3+}$ Position, die die benachbarten Schichten miteinander verbindet; d) Ausschnitt aus säulenförmigen Doppelschicht (Blick parallel zur b -Achse).

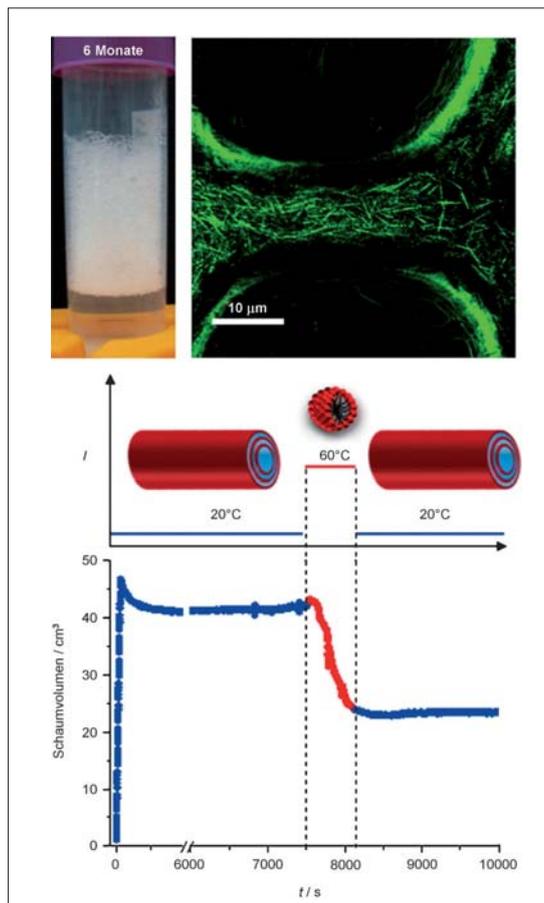


Abb. 12. Oben links: Der Schaum ist auch nach sechs Monaten noch stabil. Oben rechts: Konfokalmikroskopie-Bild einer Schaumlamelle mit 12-HSA-Stäbchen bei 20°C . Unten: Schalten der Schaumstabilität durch Temperaturveränderung.

Einkristallstrukturanalyse von ${}^1_\infty[\text{Eu}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$, dem ersten strukturell charakterisierten Ln(OTf)-Solvat. In diesem bleibt das eigentlich schwach koordinierende Triflatanion in der Koordinationssphäre des Seltenerdmetalls; es wird nicht wie so oft durch Lösungsmittelmoleküle verdrängt. Dies gelang durch Reaktion in 1-Butylpyridiniumtriflat in Anwesenheit nur geringer Mengen von Acetonitril als Kristallisor.²¹⁾

Soft Matter

◆ An den Grenzen zwischen organisch-supramolekularer, anorganischer Chemie, Materialwissenschaften und Kristallographie lässt sich die Forschung zu weicher Materie und weichen Materialien (soft matter) einordnen.

Stabile Schäume werden beispielsweise seit einigen Jahren aufgrund ihres großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses für die Oberflächendekontamination untersucht. Dabei sollte der Schaum während des Reinigungsvorgangs über längere Zeit stabil bleiben, nach diesem Prozess allerdings auf kontrollierte Art destabilisierbar sein, um durch ein geringeres Volumen an kontaminierter Flüssigkeit die Handhabbarkeit zu verbessern.²²⁾

Der Gruppe um Fameau et al. gelang nun ein großer Schritt hin zu Schäumen mit schaltbarer Stabilität. Sie verwendeten 12-Hydroxystearinsäure (12-HSA), deren Löslichkeit sie mit wasserlöslichen, organischen Gegenionen erhöhten. Die so erhaltenen Amphiphile bilden bei Raumtemperatur selbstorganisierte, etwa $1\ \mu\text{m}$ lange, mehrwandige Stäbchen, deren Lösung sehr gut und stabil schäumbar ist. Zur Schaumstabilisierung trägt die Wanderung dieser Stäbchen aus der Lamellengrenzfläche in die Plateauränder des Schäume bei. Das Verkeilen der Stäbchen verhindert eine Entwässerung. Erwärmt man den Schaum auf 60°C , lagern sich die Stäbchen zu Micellen um, der Schaum wird sofort destabilisiert und fällt zusammen. Dieser Vor-

schwert. Durch den Wechsel in ein ionothermales Medium ($[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfon)imid) gelang es den Autoren jedoch, ein Vanadiumoxyfluorid zu synthetisieren, das aus $S=1/2$ -Kagomé-Schichten aufgebaut wird, die ausschließlich Vanadium(IV) enthalten. Diese Schichten werden wiederum über oktaedrisch koordinierte V^{3+} -Ionen miteinander verknüpft (Abbildung 11). Dieses ersten Beispiel eines d^1 - $S=1/2$ -Kagomé-Netzwerks ist ein vielversprechender Kandidat für QSL-Verhalten im Grundzustand. Die durch die ionische Flüssigkeit ermöglichte Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe IV bei Temperaturen, die hoch genug sind, um gleichzeitig die Bildung höherdimensionaler Strukturen zu erleichtern, war erfolgreich.²⁰⁾

Wie stark sich die Lösungseigenschaften ionischer Flüssigkeiten von denen konventioneller Lösungsmittel in der anorganischen (Festkörper-)Synthesechemie unterscheiden, illustriert die Arbeit von Tang und Mudring. Ihnen gelang die Kristallzucht und

gang ist den Autoren zufolge reversibel und lässt sich durch Abkühlung auf Raumtemperatur stoppen und sogar umkehren (Abbildung 12).²³⁾ Die temperaturinduzierte Strukturumwandlung weicher Materie findet hier also eine mögliche Anwendung.

Dass weiche Materie auch aus akademischer Sicht bemerkenswerte, hoch komplexe strukturelle Ordnung aufweisen kann, zeigten Fischer et al. in ihrer Arbeit über quasiperiodische Strukturen selbstorganisierter kolloidaler Systeme.²⁴⁾ Im Jahr der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an Daniel Shechtman für die Entdeckung des quasikristallinen Zustands gelang es erstmals, Quasikristalle mit 9- und 18-facher Rotationssymmetrie zu erzeugen. In wässrigen Lösungen von Polyisopren-b-ethylenoxid ordnen sich die entstandenen Micellen zu quasikristallinen Phasen mit 12-facher (Q12) und 18-facher (Q18) Rotationssymmetrie an. Im Gegensatz zu bekannten quasikristallinen Phasen hat Q18 bislang keine Entsprechung in atomaren Kristallen. Eine solch hohe rotationssymmetrische Ordnung ist für photonische Anwendungen wegen der Ausbildung einheitlicher optischer Bandlücken interessant und wird die Forschung zu quasikristalliner atomarer und weicher Materie sicher weiter anfeuern.²⁵⁾

Neue Analysenmethoden – in der Kombination erfolgreich

◆ Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) beschäftigen Chemiker seit einigen Jahren. MOFs haben Dank ihrer flexiblen Gerüste, ihrer teils großen inneren Oberfläche, diese Oberfläche chemisch zu modifizieren, den Schritt in die technische Anwendung geschafft oder stehen kurz davor. Gastrennung und -speicherung, Sensorik oder Katalyse sind nur einige Schlagworte für die Anwendungsmöglichkeiten. Daher ist es erstaunlich, dass bislang wenig über den genauen Bildungsmechanismus,

die Kristallisation von MOFs, bekannt ist. Die wenigen mechanistischen Untersuchungen zur MOF-Bildung zeigen, dass nur das Zusammenspiel verschiedener Analysemethoden ein umfassendes Bild des Mechanismus zu liefern vermag.

Zwei Forschergruppen berichteten dieses Jahr nun unabhängig voneinander von den ersten In-situ-Klein- und -Weitwinkelstreuungsuntersuchungen (SAXS/WAXS) der Kristallisation von metallorganischen Gerüstverbindungen.

Durch die Analyse der Röntgen- daten auf verschiedenen Längenskalen identifizierte die Gruppe um Stavitski und Gascon verschiedene Phasen der MOF-Bildung und schlug ein vorläufiges Bildungsschema vor (Abbildung 13). Zudem deckten die Autoren auch in einem Beispiel auf, inwieweit die Reaktionsbedingungen auf die Bildung einer bestimmten Topologie Einfluss nehmen. Außerdem bestimmten sie die optimale Lösungsmittelzusammensetzung zur Er-

zeugung eines bestimmten Gerüsts.²⁶⁾ Unabhängig davon untersuchte die Gruppe um Huber und Wiebke mit derselben Methode die Keimbildung und das Kristallwachstum einer Zeolith-Imidazol-Gerüstverbindung.²⁷⁾

Beide Gruppen kommen zu dem Schluss, dass die Bildungs- und Kristallisationsmechanismen dieser Verbindungsklasse komplex sind und häufig nicht den gängigen Keimbildungs- und Kristallwachstumstheorien gehorchen. Es wird interessant sein zu sehen, wie sich diese Forschung weiterentwickelt, und ob – vielleicht mit weiteren Untersuchungsmethoden wie NMR oder TEM – die Bildungsmechanismen dieser bedeutenden Verbindungsklasse bald besser verstanden werden können.

Generell wächst das Interesse an Hybridmaterialien jeglicher Art, da das synergetische Zusammenspiel verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften der Einzelkomponenten einstellbare und/oder ganz neue Materialeigenschaften ergeben kann. Um diese

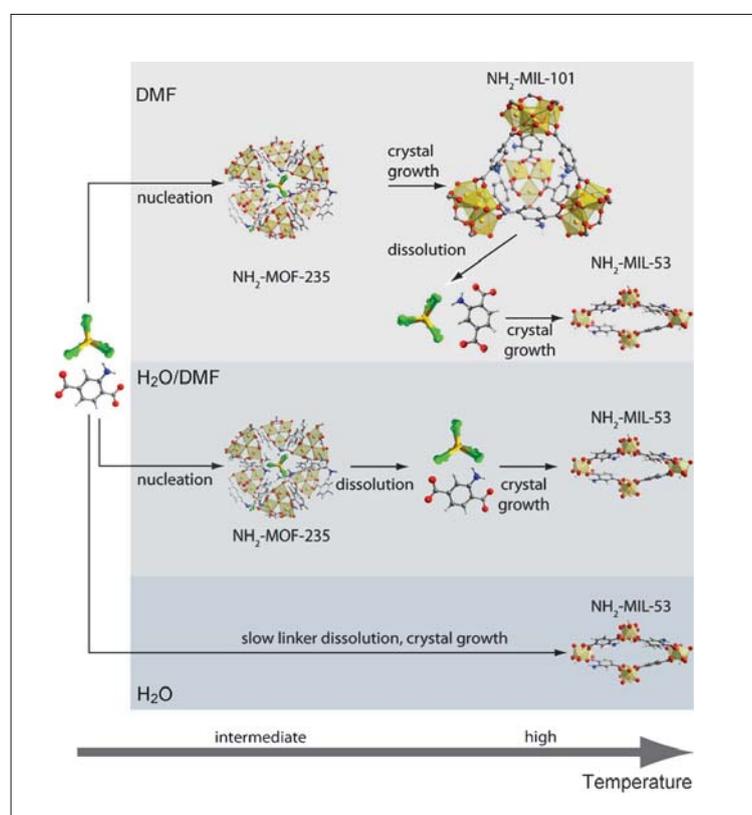


Abb. 13. Sequenz der Ereignisse während der Kristallisation der auf Terephthalat basierenden MOFs in verschiedenen Reaktionsmedien.

Hybridmaterialien zu optimieren, ist ein tiefes Verständnis des Zusammenwirkens der verschiedenen Komponenten eines Komposits unerlässlich.

Interessant sind Komposite aus kristallinen und amorphen Phasen wie Silica-Titandioxid-Nanokomposite. Diese Systeme verbinden die guten Adsorptionseigenschaften von porösem SiO₂ mit der photokatalytischen Aktivität von kristallinen TiO₂-Nanopartikeln.

Solch ein Stoffsystem wurde nun erstmals mit einer neuen Total-Scattering-Methode untersucht. Neben der bekannten Kombination von Paarverteilungs- und Radialverteilungsfunktion, der PDF/RDF-Technik, existiert prinzipiell eine weitere Möglichkeit, eine Probe simultan im reziproken und im Realraum zu untersuchen: nämlich die Kombination der radialen Verteilungsfunktion mit der Debye-Funktion. Die Debye-Funktion beschreibt dabei die Beugungsintensität bezüglich der Teilchenorientierung isotroper Systeme wie Gasen, Flüssigkeiten oder ungeordneten Pulvern. Der mathematische Zusammenhang, in den die interatomaren Abstände eingehen, ist einfach, jedoch rechentechnisch zeitaufwendig. Die Gruppe um Guagliardi implementierte diese Methode nun effizient, indem sie neue Algorithmen für die Abstandsanalyse und Mustererken-

nung einführte. Damit steht nun ein neues mächtiges Werkzeug zur Analyse von Materialien zur Verfügung.^{28a)} Am Beispiel eines Hybrids aus amorphem SiO₂ und kristallinem TiO₂ wurde mit dieser Methode der Einfluss kleiner Größen- und Formunterschiede der TiO₂-Nanopartikel in der SiO₂-Matrix auf die Materialeigenschaften des Hybrids untersucht.^{28b)}

Ungewöhnliche physikalische Eigenschaften

◆ Die Bandbreite der physikalischen Eigenschaften multinärer Oxide reicht von der Hochtemperatursupraleitung über multiferroische Materialien bis hin zur Spinelektronik. Eine umfassende und konsistente mikroskopische Erklärung dieser Phänomene ist bislang nicht gelungen. Starke Elektronenkorrelationen, die Kopplung von Ladungs-, Spin-, Orbital- und Gitterfreiheitsgraden sowie strukturellchemisch die Tendenz zur Bildung von Fehlordnungen erschweren die theoretische Beschreibung dieser Systeme und so ein tieferes Verständnis. Chemisch wohldefinierte, periodische Modellsysteme, teils auch niedriger Dimensionalität, können das Studium solcher Ordnungsphänomene erleichtern und werden deshalb verstärkt gesucht.

Die Gruppe um Sirker und Janzen synthetisierte im letzten Jahr

das neue, gemischtvalente Natriumcuprat Na₅Cu₃O₆ über die Azid-Nitrat-Route. In diesem Material, das aus eindimensionalen ¹_∞{CuO₂ⁿ⁻}-Ketten planarer, kantenverknüpfter CuO₄-Quadrate aufgebaut ist, ergibt die kommensurable Ladungsordnung innerhalb der Ketten ein Wigner-Gitter. Im Gegensatz zu anderen ladungsgeordneten, kettenförmigen Cupraten, in denen antiferromagnetischer Austausch dominiert, findet sich bei diesem Material keine Spinanregungslücke (spin excitation gap). Die Autoren wiesen stattdessen nach, dass es sich bei Na₅Cu₃O₆ um die erste Verbindung mit Ladungsordnung handelt, in der virtuelle Anregungen über die Wigner-Lücke zu dominierenden antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen drittnächsten Nachbarn führen, während die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn klein und möglicherweise von ferromagnetischer Natur ist.²⁹⁾

Das Interesse an Heusler-Verbindungen – ternäre intermetallische Phasen der Zusammensetzung T₂T'M (mit T, T' = Übergangsmetalle, M = Hauptgruppenmetall) – wächst aufgrund ihrer leicht durch Elementsubstitution veränderbaren Eigenschaften. Mittlerweile werden sie für die Spinelektronik, die Supraleitung und im Hinblick auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Quaternäre halbmetallische Heusler-Verbindungen wurden, wohl wegen der großen Zahl der möglichen Zusammensetzungen, bisher wenig systematisch untersucht.

Felser und Mitarbeiter bedienen sich deshalb zunächst Ab-initio-Rechnungen der elektronischen Struktur, um interessante Kandidaten zu identifizieren und diese dann gezielt zu synthetisieren. So erhielten sie die zwei neuen halbmetallischen quaternären Heusler-Verbindungen NiFeMnGa und NiCoMnGa sowie das quaternäre CuCoMnGa. NiFeMnGa und NiCoMnGa sind die ersten, auf Nickel basierenden halbmetallischen

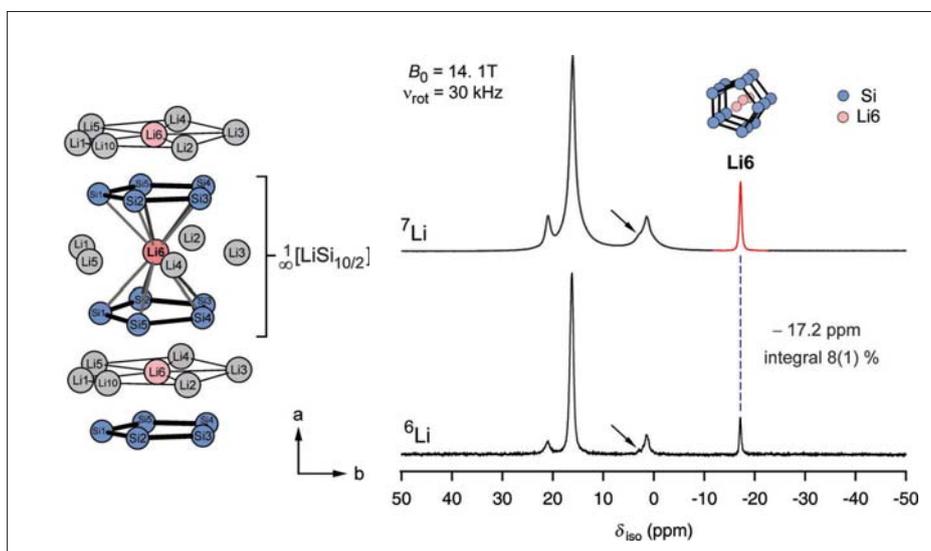


Abb. 14. Links: eindimensionaler Sandwichkomplex ¹_∞[LiSi_{10/2}] in Li₁₂Si₇; rechts: 1D ⁷Li- und ⁶Li-MAS-NMR von Li₁₂Si₇.

Ferromagnete innerhalb dieser Strukturfamilie. Letzteres ist aufgrund seiner hohen Spinpolarisation, des hohen magnetischen Moments und seiner hohen Curie-Temperatur ein vielversprechendes Material für die Spinelektrotechnik.³⁰⁾

Neue Strukturtypen, Bindungssituationen und Eigenschaften

Die klassische Aromatizität ist charakterisiert durch Planarität, gleiche Bindungslängen und cyclische Elektronendelokalisation, welche die diamagnetische Suszeptibilität verstärkt. Aromatizität wurde ursprünglich gefunden und definiert im Zusammenhang mit der Chemie des Kohlenstoffs, lässt sich aber auf die Elemente der zweiten Periode (N, O, B) ausdehnen. Elemente der dritten oder gar höherer Perioden sind aufgrund ihrer geringen Neigung zur Bildung von π -Bindungen aber eher selten an aromatischen Systemen beteiligt. Ausschließlich aus schweren Elementen aufgebauten π -Systemen haftet bis heute ein leicht exotischer Charakter an. So müssen Si=Si- π -Bindungen gegenüber elektrophilen Angriffen durch große, sterisch anspruchsvolle Gruppen kinetisch stabilisiert werden.

Ausnahmen sind beispielsweise die Zintl-Phasen, in denen Si=Si- π -Bindungen wegen des Fehlens elektrophiler Reaktionspartner existieren. Die Siliciumteilstruktur des bekannten $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ beispielsweise besteht außer aus Y-förmigen Si_4 -Sternen auch aus planaren Si_5 -Ringen. Letztere tragen sechs negative Ladungen und sind damit isoelektronisch mit dem aromatischen $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ -Ring. Sie werden daher und wegen ihrer planaren Gestalt sowie den gleich langen Bindungen schon länger der Aromatizität verdächtig, ein experimenteller Beweis fehlte aber bisher (wie auch für andere in Frage kommenden Si-Ringe). Einen solchen Nachweis führte jetzt eine Gruppe von Forschern aus Hannover und Münster.³¹⁾ Die Si_5^{6-} -Ringe bilden

in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zusammen mit einem der kristallographisch unabhängigen Li-Atome (Abbildung 14) eindimensional unendliche Sandwich-Komplexe. Bei Vorhandensein von Aromatizität sollte ein äußeres Magnetfeld im Einflussbereich der Ringe abgeschirmt werden. Tatsächlich werden die $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Signale für das betreffende Li-Atom stark hochfeldverschoben bei $-17,2$ ppm gefunden und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die (^6Li -NMR-)Verschiebung von $[\text{LiCp}_2]^-$ mit $-13,1$ ppm.

In Anlehnung an die Klasse der Metalloidcluster, die aus einem einzigen Element bestehen, wurde der Begriff Intermetalloidcluster für diskrete Einheiten geprägt, die aus verschiedenen Metallen oder Halbmetallen zusammengesetzt sind. Dabei können Clusterkern und seine äußere, häufig ligandenstabilisierte Schale aus unterschiedlichen Elementen bestehen. Das Interesse an solchen Verbindungen wird hervorgerufen durch die Menge an neuen Strukturtypen, ungewöhnlichen Bindungssituationen und unerwarteten Eigenschaften, zudem können sie als Modelle für dotierte Materialien oder neue intermetallische Phasen dienen.

Einen Vertreter dieser Spezies stellte die Gruppe um Dehnen vor:³²⁾ Zinn- und Bismutatom in $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8] \cdot 1.1\text{en}$ (en = Ethylendiamin) bilden ein Enneader mit drei quadratischen und sechs fünfeckigen Flächen, wie es in isolierter, ligandenfreier Form bisher noch unbekannt war (Abbildung 15). Das ungefüllte Zintl-Anion $[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{6-}$ ist ein elektronisches Analogon des hypothetischen Fullers $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Im Einklang mit der aus der Summenformel erwarteten Ladung für das Europiumatom lassen magnetische Messungen auf einen für Eu^{2+} erwarteten, stabilen High-Spin-Grundzustand von $S=7/2$ schließen. Aus einer Mulliken-Populationsanalyse ergibt sich ein nur geringer Beitrag der Eu^{2+} -6s-, -5d- und -4f-Atomorbitale zu den Cluster-Molekülorbitalen, die haupt-

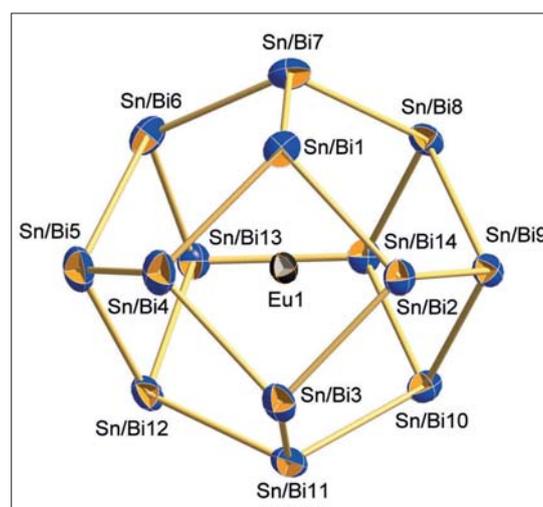


Abb. 15. Das $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ -Anion.

sächlich aus p-AOs von Sn und Bi gebildet werden. Danach sollten keine kovalenten Bindungen zwischen Eu^{2+} und den Sn- und Bi-Atomen notwendig sein, um das Zintl-Anion zu stabilisieren. Die Autoren vermuten aber eine wesentliche Rolle des Europiums als Templat bei der Bildung des Clusters. Während der Reaktion per Massenspektrometrie beobachtete $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^-$ -Fragmente deuten den Autoren zufolge auf eine bis heute ebenfalls unbekanntes Reaktionszwischenstufe mit möglicherweise Nortricyclan-analogenem Bau hin.

Einen intermetalloiden Cluster mit einer weiteren Schale stellten

GDCh-Kurs
Pulverdiffraktometrie – Aufbaukurs (390/12)
 10. – 11. Mai 2012, Frankfurt am Main
 Leitung: Prof. Dr. Robert E. Dinnebier

Highlights:
 Fundamentalparameter
 Indizierung
 Kristallstrukturanalyse
 Rietveld-Verfeinerung
 Mikrostruktur

Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

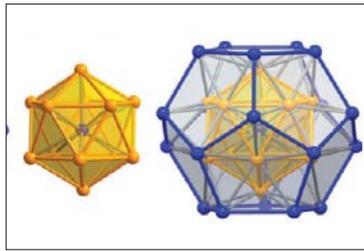


Abb. 16. $[\text{Sn}@Cu_{12}@Sn_{20}]^{12-}$ -Cluster in $A_{12}Cu_{12}Sn_{21}$ ($A = \text{Na}, \text{K}$).

Stegmaier und Fässler vor: In der ternären Phase $A_{12}Cu_{12}Sn_{21}$ mit $A = \text{Na}, \text{K}$ separieren die Alkalimetallkationen diskrete $[\text{Sn}@Cu_{12}@Sn_{20}]^{12-}$ -Cluster.³³⁾ Die zwölf Cu-Atome umgeben das zentrale Sn-Atom in Form eines nahezu idealen Ikosaeders, über dessen 20 Flächen je ein Sn-Atom liegt, so dass diese Atome ein ebenfalls nahezu ideales Dodekaeder bilden. Umgekehrt sind dessen zwölf Fünfecksflächen auf der Innenseite ebenfalls von je einem Cu-Atom zentriert (Abbildung 16). Die geringfügigen Abweichungen der Clustergestalt von der perfekten Ikosaedersymmetrie sind wahrscheinlich auf die Unvereinbarkeit von Punkt- und Raumgruppensymmetrie zurückzuführen. Die Lagesymmetrie des Clusters ist D_{3d} und damit eine maximale Untergruppe von I_h . Die aus Hybrid-DFT-Bandstrukturrechnungen erhaltene Bandlücke steigt mit der Größe des Alkalimetallgegenions und beträgt 0,3 eV für $\text{Na}_{12}\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{21}$ und 0,8 eV für $\text{K}_{12}\text{Cu}_{12}\text{Sn}_{21}$. Die elektronische Struktur dieser Verbindungen lässt sich deshalb als salzartig beschreiben; sie ähnelt damit den Zintl-Phasen.

In der verwandten, ebenfalls dreischaligen, in diesem Fall aber binären Verbindung $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ werden die intermetalloiden Cluster aufgegeben zugunsten von eindimensionalen Stäben.³⁴⁾ Ruck et al. fanden diese bemerkenswerte Struktur aus $^1_\infty[\text{Bi}_3@\text{Ni}_{25}@\text{Bi}_{25}]$ -Säulen (Abbildung 17) mit lokaler dekadogonaler Symmetrie. Schon die Synthese durch Niedertemperaturpseudomorphose mutet überraschend an: Das Subdiod $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$, in dem bereits die gleichen Säulen vorhanden sind, wird mit BuLi in siedendem Hexan bei 69 °C reduziert, so dass innerhalb von zwei Tagen die binäre Verbindung entsteht. Als Mechanismus vermuten die Autoren eine auf die Reduktion folgende Diffusion der Iodidionen entlang der Kanäle parallel zu den $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ -Stäben mit anschließender Fällung als LiI. Einer COHP-Analyse (crystal orbital Hamilton population) zufolge füllen die zusätzlichen Elektronen nach der Reduktion bindende Zustände innerhalb der Röhren. Dabei werden insbesondere die Abstände zwischen Ni- und äußeren Bi-Atomen kürzer. Außerdem werden antibindende $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{-Bi}_{\text{axial}}$ -Zustände befüllt, und es ergeben sich hier größere Abstände im Vergleich zum Subdiod, wo das Fermi-Niveau exakt zwischen bindenden und antibindenden $\text{Bi}_{\text{axial}}\text{-Bi}_{\text{axial}}$ -Zuständen liegt. Mit dem Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI-D) lassen sich starke Bindungen innerhalb der Ni-Röhren und das Vorhandensein von Mehrzentrenbindungen zwischen

den Ni- und Bi-Röhren zeigen, dafür herrschen aber Elektronenarmut innerhalb der Ni-Röhre und keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Säulen. Das intermetallische Bindungssystem bleibt bei variabler Elektronenzahl strukturstabil und ermöglicht dadurch die reduzierende Pseudomorphose.

In derselben Arbeitsgruppe wurde die Verbindung $\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$ mit einem iridiumstabilisierten, formal ungeladenen Te_{10} -Molekül gefunden.³⁵⁾ Dieses Te_{10} -Molekül besteht aus zwei gefalteten Te_4 -Ringen, die durch zwei weitere Telluratome verbunden sind (Abbildung 18). Die ringverbindenden, asymmetrischen und nahezu linearen Te_3 -Einheiten enthalten Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen, wie sie für I_3^- und für das isoelektronische Te_3^{4-} diskutiert werden. Die formalen Ladungen der Te-Atome ergeben sich aus den Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen und der (8-N)-Regel zu $(\text{Te}^{+0,5})_4(\text{Te}^0)_4(\text{Te}^-)_2$. Diese Betrachtungsweise als neutrales Te_{10} -Molekül wird außer durch passende Bindungslängen auch durch den Diamagnetismus der Verbindung sowie durch quantenchemische Rechnungen sowohl mit als auch ohne die Ir-Atome und deren Stabilisierung gestützt. So führt eine Strukturoptimierung mit DFT des Te_{10} -Fragments aus der experimentellen Struktur zum Aufbrechen der Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen zu zwei identischen Te_5 -Bruchstücken aus jeweils einem Te_4 -Ring mit einer exo-Bin-

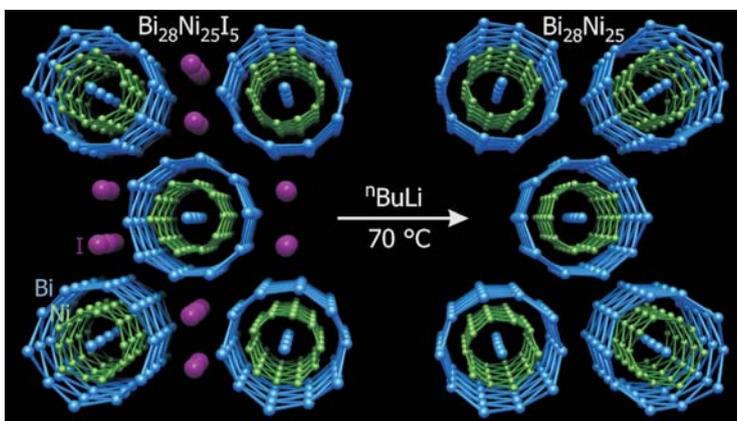


Abb. 17. Struktur des monoklinen Subdiods $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (oben) und der orthorhombischen intermetallischen Phase $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (unten).

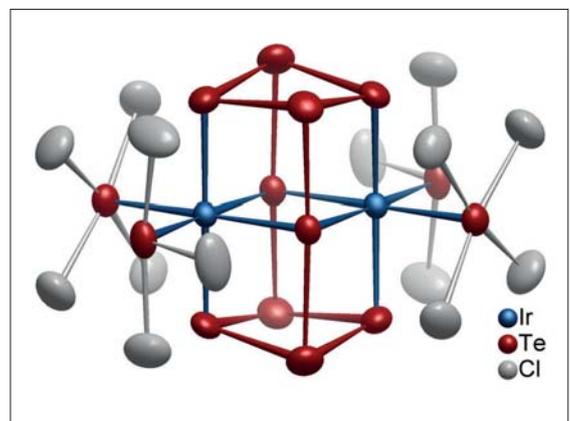


Abb. 18. Der molekulare Komplex $(\text{Te}_{10})[\text{Ir}(\text{TeCl}_4)(\text{TeCl}_3)_2]$.

ding. Die Ir-Atome werden durch insgesamt sechs Te-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert, vier davon gehören zur Te_{10} -Baueinheit und je eines zu einer TeCl_3 - und einer TeCl_4 -Gruppe. Die IrTe_6 -Oktaeder sind dabei über eine gemeinsame Kante verknüpft. Die Ir-Te-Bindungslängen deuten auf Iridium in der Oxidationsstufe +III hin. Da sämtliche koordinierenden Te-Atome als Elektronenpaardonoren agieren, ist für Ir^{III} die 18-Elektronenregel erfüllt. Die Verbindung kann damit formal als $(\text{Te}_{10})^{+0}[\text{Ir}^{III}(\text{Te}^{II}\text{Cl}_4)(\text{Te}^{II}\text{Cl}_3)]_2$ beschrieben werden.

Auch von dem leichteren Homologen des Tellurs, dem Selen, wurden zuletzt formal ungeladene, teils in freier Form noch nicht bekannte und jeweils von Ag^+ -Kationen stabilisierte, molekulare Einheiten vorgestellt. Aus flüssigem SO_2 wurden sesselförmige Se_6 -Ringe erhalten, die ansonsten als Se-Allotrop gegenüber Se_8 metastabil sind, hier aber durch je zwei überkappende Ag^+ -Kationen in Form heterocubanartiger Einheiten stabilisiert werden.³⁶⁾ Die Se-Se-Abstände innerhalb der Ringe sind den Abständen in elementarem Se_6 jeweils sehr ähnlich. Als Gegenionen fungieren schwach koordinierende per fluorierte Anionen, wobei der Aggregationsgrad der $[\text{Ag}_2(\text{Se}_6)]^{2+}$ -Baugruppen mit abnehmender Größe des Anions steigt. So sind die Heterocubaneinheiten in $[(\text{OSO})_2\text{Ag}(\text{Se}_6)\text{Ag}(\text{OSO})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ sowie in $[(\text{OSO})\text{Ag}(\text{Se}_6)\text{Ag}(\text{OSO})]$

$[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]_2$ isoliert, indem jeweils freie Koordinationsstellen am Silber durch SO_2 -Moleküle abgesättigt werden, während in $[\text{Ag}_2(\text{Se}_6)][\text{Ag}_2(\text{SbF}_6)_3]_2$ eindimensional unendliche $[\text{Ag}(\text{Se}_6)]^+$ -Stäbe vorkommen, die in $[\text{Ag}_2(\text{Se}_6)][\text{AsF}_6]_2$ noch weiter zu ${}^2_\infty[\text{Ag}(\text{Se}_6)\text{Ag}]^{2+}$ -Schichten verknüpft sind.

In freier Form bisher noch nicht bekannte Se_{12} -Ringe wurden in $[\text{Ag}_2(\text{Se}_{12})\text{Ag}]^{2+}$ -Komplexen ebenfalls aus flüssigem SO_2 mit $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ als nichtkoordinierendem sowie aus 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ mit $[\text{FAl}(\text{OC}_6\text{F}_{10}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^-$ (fal) als koordinierendem Gegenion erhalten.³⁷⁾ Die Se_{12} -Ringe haben darin jeweils die gleiche Konfiguration wie die S_{12} -Ringe im Schwefelallotrop. Den gesamten Komplex kann man sich auch aus sechs sechsgliedrigen AgSe_5 -Ringen in Boot-Konformation aufgebaut denken (Abbildung 19). Die mittleren Se-Se-Abstände entsprechen auch hier den Bindungslängen im elementaren Selen. Ag^+ wird jeweils nahezu trigonal planar von Selen koordiniert. Überraschenderweise findet man recht kurze Ag^+ - Ag^+ -Abstände, im Fall des nicht durch das Anion am Ag-Atom koordinierten Komplexes mit 285,7 pm sogar unter denen im elementaren Silber.

Eine Natural-bond-orbital-(NBO)-Analyse ergibt, dass ein Transfer von Elektronendichte aus den freien Se-Elektronenpaaren mit p^2 -Charakter in nichtbindende Orbitale des Silbers ($5s^0$) stattfindet.

Dies führt wiederum zu einem signifikanten Elektronendichtetransfer in die Rydberg-Orbitale des benachbarten, schwach gebundenen Ag-Atoms. Die Elektronenkonfiguration der Ag-Atome $[5s^{0,37}4d^{9,94}5p^{0,03}6p^{0,01}]$ verweist auf eine erhebliche Beteiligung der 5s-Orbitale an der Ag-Ag-Bindung. Dazu passend wurde auf verschiedenen Niveaus der Potenzialenergieflächenberechnung ein Minimum in der Nähe des experimentell gefundenen Wertes erhalten. Die $[\text{Ag}_2(\text{Se}_{12})]^{2+}$ -Einheiten mit ihren bindenden Wechselwirkungen können als Übergang vom klassischen Komplex zum Cluster mit völlig delokalisierten Bindungen verstanden werden, wobei die Beschreibung als Komplex leicht bevorzugt ist.

Gleich zwei kristalline Modifikationen eines neuen, schwefelreichen Phosphor-Polysulfids fanden Pfitzner et al.³⁸⁾ Die Synthese von P_2S_7 gelang aus P_4S_3 und Schwefel bei 250 °C und damit unterhalb der Schmelztemperatur von 288 °C mit katalytischen Mengen von FeCl_3 . So ließ sich auch die sonst auftretende Bildung glasartiger Proben vermeiden. Die Arbeit stellt damit die erste Strukturbestimmung eines Phosphorpolysulfids dar, also eines S-S-Bindungen enthaltenden Phosphorsulfids. Während alle bisher bekannten Phosphorsulfide (außer P_{14}S) aus käfigartigen Molekülen bestehen, die sich vom P_4 -Tetraeder durch exocyclische Addition oder Einschub einzelner S-Atome in P-P-Bindungen ableiten, ist das neue Phosphorsulfid in beiden Modifikationen ein kettenförmiges Polymer. Jeweils zwei PS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu P_2S_6 -Einheiten verknüpft, die über ein weiteres S-Atom zu eindimensional unendlichen Ketten verbunden sind. Die α - und β -Modifikation von P_2S_7 unterscheiden sich vor allem in der Packung der Ketten und dadurch bedingt im Kristallsystem, kaum dagegen in den Bindungslängen und -winkeln zwischen P- und S-Atomen. →

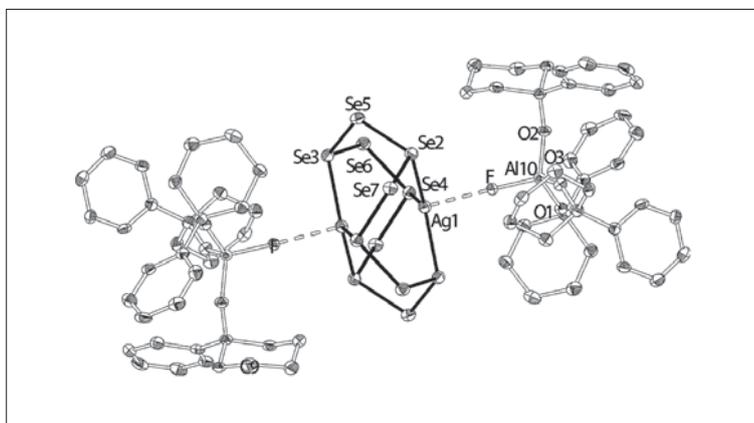


Abb. 19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{fal}]_2$.

Hanne Nuss, Jahrgang 1978, ist wissenschaftliche Mitarbeiterin am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart und Lehrbeauftragte für allgemeine Chemie an der FH Aalen. Sie studierte Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und wechselte 2002 zur Promotion in die Gruppe von Martin Jansen an das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung nach Stuttgart. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Universität Nancy 2008/09 kehrte sie wieder nach Stuttgart zurück und arbeitet derzeit an ihrer Habilitation. Neben der Chemie metastabiler Anionen beschäftigt sie sich mit der Untersuchung der Metall-Metall- und Metall-Ligand-Wechselwirkungen in eindimensionalen Metallkettenkomplexen u.a. mit experimenteller Elektronendichtebestimmung aus Hochauflösungsrontgenstrahlendaten.



Christina Roth, Jahrgang 1974, ist seit Juli 2011 außerplanmäßige Professorin am Fachbereich Materialwissenschaft an der TU Darmstadt. Sie studierte Materialwissenschaft an der TU Darmstadt, wo sie im Jahr 2002 bei Hartmut Fießel promovierte. Es folgten Forschungsaufenthalte in Poitiers und Liverpool mit einem Feodor-Lyenen-Stipendium. Von 2004 bis 2011 leitete sie als Juniorprofessorin das Fachgebiet „Erneuerbare Energien“ und habilitierte sich 2008. Seit März 2011 ist sie Gruppenleiterin für Funktionale Komposite am Institut für Angewandte Materialien des KIT. Ihre Forschungsinteressen umfassen elektrochemische Energietechnologien, insbesondere Brennstoffzellen und Redox-Flow-Batterien, sowie die Entwicklung von In-situ-Methodik wie beispielsweise in operando Röntgenabsorptionsspektroskopie an realen Systemen.



Literatur

- 1) M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *Chem. Mater.* 2011, 23, 2159–2165.
- 2) R. Prakash, C. Wall, A. K. Mishra, C. Kübel, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, *J. Power Sources* 2011, 196, 5936–5944.
- 3) J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* 2011, 3, 546–550.
- 4) P. Kubiak, T. Fröschl, N. Hüsing, U. Hörmann, U. Kaiser, R. Schiller, C. K. Weiss, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Small* 2011, 7, 1690–1696.
- 5) H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L.-F. Cui, H. S. Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui, H. Dai, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7502–7506.
- 6) Y. L. Cheah, N. Gupta, S. S. Pramana, V. Aravindan, G. Wee, M. Srinivasan, *J. Power Sources* 2011, 196, 6465–6472.
- 7) L. Dimesso, C. Spanheimer, S. Jacke, W. Jaegermann, *J. Power Sources* 2011, 196, 6729–6734.
- 8) Y. Lu, L. Gu, X. Lang, C. Zhu, T. Fujita, M. Chen, J. Maier, *Adv. Mater.* 2011, 23, 2443–2447.
- 9) J. Haetge, P. Hartmann, K. Brezesinski, J. Janek, T. Brezesinski, *Chem. Mater.* 2011, 23, 4384–4393.
- 10) M. Rauber, I. Alber, S. Müller, R. Neumann, O. Picht, C. Roth, A. Schökel, M. E. Toimil-Molares, W. Ensinger, *Nano Lett.* 2011, 11, 2304–2310.
- 11) C. Pfaffenhuber, S. Sörgel, K. Weichert, M. Bele, T. Munding, M. Göbel, J. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14514–14517.
- 12) T. W. Chamberlain, J. C. Meyer, J. Biskupek, J. Leschner, A. Santana, N. A. Besley, E. Bichoutskaia, U. Kaiser, A. N. Khlobystov, *Nat. Chem.* 2011, 3, 732–736.
- 13) J. C. Meyer, S. Kurasch, H. J. Park, V. Skakalova, D. Künzel, A. Groß, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, S. Roth, T. Iwasaki, U. Starke, J. H. Smet, U. Kaiser, *Nat. Mater.* 2011, 10, 209.215.
- 14) J. Hadermann, A. M. Abakumov, S. Turner, Z. Hafideddine, N. R. Khasanova, E. V. Antipov, G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* 2011, 23, 3540–3545.
- 15) J. Loos, T. Carraro, André Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 2011, 196, 7302–7307.
- 16) O. Höft, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 13472–13478.
- 17) M. Rose, B. Böhringer, M. Jolly, R. Fischer, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* 2011, 13, 356–360.
- 18) M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5073–5077.
- 19) S. F. L. Mertens, C. Vollmer, A. Held, M. H. Aguirre, M. Walter, C. Janiak, T. Wandlowski, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9909–9912.
- 20) F. H. Aidoudi, D. W. Aldous, R. J. Goff, A. M. Z. Slawin, J. P. Atfield, R. E. Morris, P. Lightfoot, *Nat. Chem.* 2011, 3, 801–806.
- 21) S. Tang, A.-V. Mudring, *Cryst Growth Des.* 2011, 11, 1437–1440.
- 22) A. Carl, R. von Klitzing, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11486–11488.
- 23) A. L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. H. Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, C. Gaillard, F. Boué, J.-P. Douliez, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8414–8419.
- 24) S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, S. Förster, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2011, 108, 1810–1814.
- 25) S. C. Glotzer, M. Engel, *Nature* 2011, 471, 309–310.
- 26) E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A. V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9798–9802.
- 27) J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, M. Wiebecke, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8217–8221.
- 28) a) G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cervellino, G. M. Colonna, A. Guagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3114–3119; b) G. Cernuto, S. Galli, F. Trudu, G. M. Colonna, N. Masciocchi, A. Cervellino, A. Guagliardi, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11020–11025.
- 29) N. Z. Ali, J. Sirker, J. Nuss, P. Horsch, M. Jansen, *Phys. Rev. B* 2011, 84, 035113–1 – 035113–10.
- 30) V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 2011, 83, 184428–1 – 184428–7.
- 31) A. Kuhn, P. Seeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, *Angew. Chem.* 2011, 123, 12305–12308.
- 32) F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* 2011, 123, 991–995.
- 33) S. Stegmaier, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19758–19768.
- 34) M. Kaiser, A. Isaeva, M. Ruck, *Angew. Chem.* 2011, 123, 6302–6304.
- 35) A. Günther, M. Heise, F. R. Wagner, M. Ruck, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10163–10167.
- 36) D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, T. Köchner, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, F. Steden, X. Wang, *Dalton Trans.* 2011, 40, 5865–5880.
- 37) T. Köchner, N. Trapp, T. A. Eggesser, A. J. Lehner, C. Röhr, S. Riedel, C. Knapp, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11449–11452.
- 38) T. Rödl, R. Wehrich, J. Wack, J. Senker, A. Pfizner, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11188–11192.

GDCh-Kurs

Design of Experiments (DoE)
Workshop (592/12)

27. April 2012, Frankfurt am Main
Leitung: Dipl.-Math. Sergio Soravia

Highlights:

Vorgehen in einem DoE-Projekt live erleben
Wertvolle Praxistipps erhalten
DoE-Software kennen lernen

Anmeldung/Information:
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fortbildung

Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung