Festkörperchemie 2012

Spannendes von den Elementen, neue Verbindungen mit überraschenden Bausteinen und Eigenschaften sowie die Lösung einiger „100-jähriger Fragen" – die Festkörperchemie präsentiert sich in Bestform.

◆ Die Trends der Festkörperchemie werden heute – wie in fast allen Wissenschaftsdisziplinen – auf internationaler Ebene geprägt. Deutsche Arbeitsgruppen tragen dazu bei, was herausragende und vor allem grundlegende Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen ausdrücken. Da wir diesen Teil der Festkörperchemie – im Vorfeld eher anwendungsorientierter Forschung – für grundlegend und zentral ansehen, legen wir in diesem Jahr den Schwerpunkt des Trendberichts auf Ergebnisse von synthetisch orientierten Arbeitsgruppen aus Deutschland, ergänzt durch richtungsweisende internationale Arbeiten.

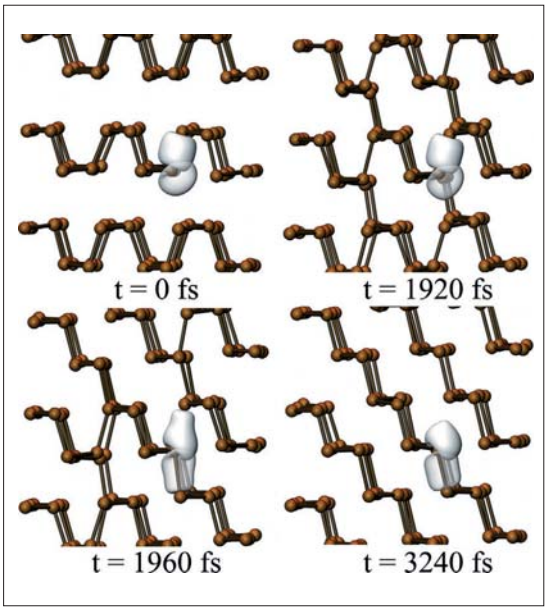

Abb. 1. „Herausquetschen" der Elektronen aus P-P-Bindungen ergibt freie Elektronenpaare und umgekehrt. Gezeigt ist der zeitaufgelöste Phasenübergang von schwarzem Phosphor (cis-Decalin-artige Verknüpfung der P-Atome) zu seiner α-As-artigen Modifikation (trans-Decalin-artige Verknüpfung).[3)]

Elemente

◆ Wasserstoff soll unter hohen Drücken metallisch werden. Von diesem Wasserstoffmetall wird zudem vorhergesagt, dass es ein Supraleiter mit einer hohen Sprungtemperatur von 200 bis 400 K sein soll. Eremets und Troyan zeigten nun an H_2 (und auch an D_2), dass das Element bei 295 K ab 220 GPa Druck elektrisch leitfähig wird.[1)] Bei einem Druck von 260 bis 270 GPa geht es dann in den metallischen Zustand über, begleitet von einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und von metallischem Glanz („the sample reflected light well"). Nach den Autoren soll es sich dabei um einen Phasenübergang erster Ordnung, von molekularem H_2, über flüssigen monoatomaren, hin zu metallischem Wasserstoff handeln.

Schmedt auf der Günne, Mangstl und Kraus belegten mit ^{19}F-NMR-Spektroskopie am Festkörper erstmals in situ, dass elementares Fluor in der Natur vorkommt (siehe auch diese *Nachrichten*, Trendbericht Hauptgruppenelementchemie) – und zwar als gasförmiger Einschluss im Stinkspat (Antozonit, eine Varietät des Flussspates). Der Gehalt beträgt etwa ein halbes Milligramm pro Gramm Stinkspat.[2)] Das Mineral findet sich beispielsweise in Wölsendorf, zirka 35 km nördlich von Regensburg. Basierend auf Analogiebetrachtungen vermuten die Autoren, dass die Vergesellschaftung des Wölsendorfer Flussspates mit Uranmineralien und deren natürliche Radioaktivität für die Spaltung des Fluorits CaF_2 in die Elemente verantwortlich sind. Im Stinkspat liegt somit gasförmiges F_2 neben metallischen Calciumclustern vor – beide getrennt durch stabile Wände inerten Calciumfluorids.

Ein Element, das über Jahre hinweg die Chemiker zu begeistern vermag, ist der Phosphor mit seinen Modifikationen – weißer, roter, „Pfitznerscher", „Ruckscher", „Hittorfscher", und so weiter. Boulfelfel, Seifert, Grin und Leoni stellen nun mit Molekulardynamik und mit Monte-Carlo-Methoden ein neues Modell vor, das den Phasenübergang des schwarzen Phosphors zur α-As-Struktur durch eine Art streng lokale Peierls-Verzerrung erklärt.[3)] Beim Phasenübergang werden die Elektronen aus P-P-Bindungen gleichsam herausgedrückt, um freie Elektronenpaare zu bilden, und umgekehrt (Abbildung 1). Durch diese Ergebnisse sagen die Autoren die Existenz der schwarzen Modifikation auch bei den höheren Homologen des Phosphors, dem Arsen und dem Antimon vorher, wohingegen dies beim Bismut unsicher ist. Als Zugang zu diesen Modifikationen erwarten die Autoren chemische Wege.

Als Ergebnis einer weitreichenden Kooperation, die anorganische Präparierkunst, quantenchemische Rechnungen sowie kinetische und thermodynamische Betrachtungen vereinte, zeigten Nilges, Weihrich, Schmidt sowie deren Mitarbeiter, dass reines schwarzes Arsen unbekannt bleibt.[4)] Nur Verunreinigungen wie P, Hg, O usw. „stabilisierten" bislang vermeintliches schwarzes As. Am System As_xP_{1-x} zeigen die Autoren, dass bis

x = 0,83 die Struktur des schwarzen As vorliegt, wohingegen bei höheren As-Gehalten das graue Arsen vorgefunden wird.

Verbindungen: Strukturchemie

◆ Spannend wird es für den (Festkörper-)Chemiker, wenn die unterschiedlichen Elemente sich überreden lassen, Verbindungen einzugehen, die neue Strukturmotive aufweisen.

Wie bei den Elementen diente bei vielen Verbindungen Druck als treibende Kraft zur Bildung neuer Strukturen. Kunc, Ruschewitz, Hanfland und Liebig setzten BaC_2 einem Druck von 4 GPa aus und beobachteten eine strukturelle Umwandlung, die analog der NaCl-CsCl-Umwandlung ist – reduziert man die C_2-Hantel auf ihren Schwerpunkt.[5)] Während diese Umwandlung dem Hochdruckverhalten von BaO_2 ähnelt, findet in BaC_2 bei 30 GPa eine weitere, irreversible Umwandlung statt. Diese geht mit einem Verlust des Raman-Signals für die C≡C-Bindung einher. Die Autoren interpretieren dies als eine Polymerisation der C≡C-Einheiten zu größeren Fragmenten oder ausgedehnten Netzwerken und kündigen weitere Untersuchungen an, um die Struktur der zweiten Hochdruckmodifikation aufzuklären.

Bei 6 GPa und 880 °C gelingt es, kantenverknüpfte BO_4-Tetraeder zu generieren, wie Huppertz und Kaindl am Beispiel von $Co_7B_{24}O_{42}(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$ zeigen (Abbildung 2).[6)] Das bislang unbekannte Cobaltborathydrat erweitert damit das Dutzend Verbindungen mit B_2O_6-Einheiten. Die meisten BO_4-Einheiten sind über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden gewellte Schichten. B_2O_6-Einheiten verknüpfen diese Schichten, wodurch ein dreidimensionales Bor-Sauerstoff-Netzwerk in der Verbindung entsteht. Zusätzlich sind jeweils zwei B_2O_6-Einheiten über gemeinsame Ecken verknüpft. Der resultierende B_4O_{10}-Viererring ist ein neues Strukturmotiv in der Boratchemie.

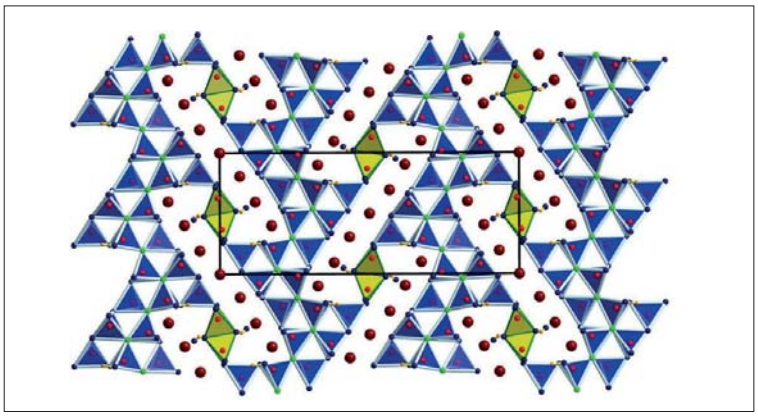

Abb. 2. Kristallstruktur von $Co_7B_{24}O_{42}(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$ entlang [001]. Die gewellten Schichten aus eckenverknüpften BO_4-Tetraedern (blau) sind durch kantenverknüpfte BO_4-Tetraeder miteinander verbunden (gelb). Zwischen den Schichten sind die Co-Ionen (rot) eingelagert.[6)]

Die besondere Beziehung zwischen Bor und Sauerstoff hat in Form der Verbindung $K_5[B(SO_4)_4]$ ein weiteres neues Strukturmotiv hervorgebracht – das Borosulfatanion, gefunden von Höppe und Hillebrecht.[7)] Das Borosulfat $K_5[B(SO_4)_4]$ ist nicht nur der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, sondern bietet durch die neue Topologie der Borosulfationen Möglichkeiten, die es bislang in der Sulfat- oder Phosphatchemie nicht gab. Durch die Koordination des zentralen Boratoms durch die vier Sulfatanionen ergibt sich ein von Tetraedern umgebener Tetraeder (Abbildung 3) – dabei sind sämtliche Tetraeder als ideal einzustufen. Die Stärke der B-O-Bindung liegt mit 3,55 mdyn·Å^{-1} im Bereich der B-O-Bindungen im $[B(OH_4)]^-$ und rechtfertigt somit die Beschreibung als Borosulfat.

Beim Bor geht es auch ohne Sauerstoff: Albert und Mitarbeiter berichten über eine neue Synthese von CrB_4. Hierzu wurden die Elemente gemeinsam mit Iod als Mineralisator in einer Kieselglasampulle auf über 1000 °C erhitzt, wobei grau-metallische Einkristalle von CrB_4 entstanden. Dieser Zugang könnte sich als richtungsweisend für viele weitere Verbindungen des Bors erweisen.[8)]

Eine DFT-basierte Untersuchung der Bindungsverhältnisse in den intermetallischen Verbindungen $Ti_{1+x}Os_{2-x}RuB_2$ und $Ti_{1+x}Os_{3-x}B_2$ von Fokwa und Dronskowski deckt einige Besonderheiten auf (Abbildung 4).[9)] Zunächst wurden verschiedene Modelle zur Beschrei-

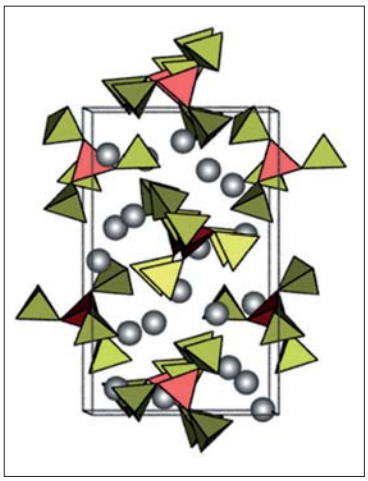

Abb. 3. Elementarzelle von $K_5[B(SO_4)_4]$[7)] (rot: borzentrierte Tetraeder; gelb: schwefelzentrierte Tetraeder; grau: Kalium).

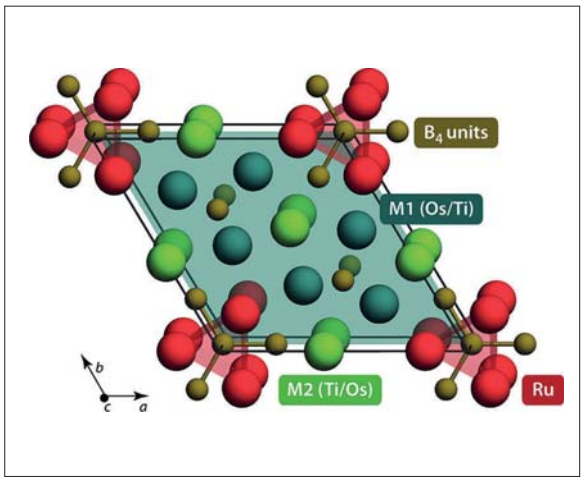

Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von $Ti_{1+x}Os_{2-x}RuB_2$. Gemischte Ti/Os-Lagen (blaugrün: M1; grün: M2), Ru (rot) und B (braun).[9)]

bung der gemischten Ti/Os-Besetzung – die auf unterschiedlichen kristallographischen Positionen in den Verbindungen unterschiedlich ist – getestet. Die Crystal-orbital-Hamilton-populations-(COHP)-Methode zeigte, dass diese Besetzung sich durch die Maximierung der Ti-Os- und Os-Os-Bindungen innerhalb der Schichten erklären lässt. Die Analyse der Ti-B-Bindungsverhältnisse zu den planaren trigonalen B_4-Baueinheiten enthüllt, das in diesem Fall die berechneten Bindungsstärken nicht mit den Bindungsabständen korrelieren – ein Umstand, der gerade bei intermetallischen Verbindungen eine detaillierte quantenchemische Analyse der chemischen Bindung notwendig macht.

Mehr als 100 Jahre nach der Synthese von Verbindungen mit der Zusammensetzung PS_x (x = 3–75) klärten Weihrich, Senker und Pfitzner die Struktur der schwefelreichen Phosphorpolysulfide α-P_2S_7 und β-P_2S_7 auf.[10] Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen im Phosphor-Schwefel-System (mit Ausnahme von $P_{14}S$) sind diese nicht aus Käfigmolekülen der allgemeinen Formel P_4S_n (n = 3–10) aufgebaut, sondern bestehen aus neutralen Polymersträngen. Diese sind aus kantenverknüpften PS_4-Tetraedern zusammengesetzt, wobei die resultierenden P_2S_6-Baueinheiten durch zusätzliche Schwefelatome kovalent an zwei weitere P_2S_6-Einheiten gebunden sind. Während die Konstitution der Stränge sehr ähnlich ist, unterscheidet sich die Anordnung der Stränge in den beiden Polymorphen – das Packungsmotiv in α-P_2S_7 erinnert an eine hexagonal dichteste Stabpackung, während in der β-Modifikation eine verzerrte tetragonale Stabpackung vorliegt.

Kleinere Schwefeleinheiten finden sich in einer Reihe von Seltenerdmetallpolysulfiden $SES_{14,8}$ und $SES_{14,9}$ (*SE* = Tb, Dy, Ho oder Y), deren Kristallstrukturen Doert neu untersuchte.[11] Um die strukturelle Vergleichbarkeit mit den entsprechenden *SE*-Seleniden zu ermöglichen, wurden die Sulfide als eine 24-fache Überstruktur des ZrSSi-Strukturtyps beschrieben. Allerdings unterscheiden sie sich von diesem Aristotyp durch die Chalkogenid-Leerstellen, die sich in den planaren Schwefelschichten zwischen den gewellten *SES*-Doppelschichten befinden. Dadurch sinkt die Koordinationszahl für einige der Metallatome von neun auf acht oder sieben. Den durch die strikt dreiwertigen *SE*-Atome notwendigen Ladungsausgleich in den planaren Schwefelschichten aus S_2^{2-}-Ionen bewerkstelligt ein S^{2-}-Ion für jede Leerstelle.

Auch das Übergangsmetall Titan bildet Ketten, wie Hillebrecht in der Verbindung $In_4Ti_3Br_{12}$ beobachtet.[12] Die Verbindung kristallisiert in einer Defektvariante des 12-L-Perowskits und bildet isolierte $[Ti_3Br_{12}]^{4-}$-Baueinheiten aus drei flächenverknüpften Oktaedern. Während das Indiumion eine formale Ladung von +1 aufweist, liegt Titan gemischtvalent als Ti^{3+}-Ti^{2+}-Ti^{3+} vor. Starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Titanatomen weisen auf schwache Bindungen zwischen den Titanatomen – somit auf eine kurze Titankette – hin.

Zum Abschluss der Strukturchemie 2012 noch ein (taubenblutrotes) Bonbon: Köhler und Simon gelang die reproduzierbare Synthese und die Aufklärung der Kristallstruktur des bereits im Jahr 1842 beschriebenen taubenblutroten SnO.[13] Dieses ist eine metastabile Modifikation des SnO und wandelt sich bereits durch milden Druck beim Verreiben in die schwarze Modifikation um (α-PbO Strukturtyp). Strukturell unterscheiden sich die beiden Modifikationen deutlich. Während im schwarzen SnO stark gewellte SnO-Doppelschichten vorliegen, sind diese in der roten Modifikation annähernd planar. Der größere Abstand zwischen den Schichten in der roten Modifikation (3,07 Å statt 2,52 Å) resultiert in einer elektrisch isolierenden Verbindung, während die schwarze Modifikation halbleitend ist.

Abb. 5. Kristalle der Verbindung $Pd(S_2O_7)$.[15]

Strukturen: neue Verbindungen

◆ Viele neue Verbindungen wurden 2012 entdeckt – von salzartigen Verbindungen über Zintl-Ionen und intermetalloide Systeme hin zu Metallen.

So gibt es beispielsweise Neues vom Permanganat: Durch Umsetzung wässriger Lösungen von Cs_2SO_4 und Ag_2SO_4 mit $Ba[MnO_4]_2$, Abfiltrieren des $BaSO_4$ und anschließender Trocknung über H_2SO_4 im Exsikkator erhalten Schleid und Mitarbeiter dunkelviolette Kristalle der Verbindung $Cs_3Ag(MnO_4)_4$.[14] Es handelt sich dabei um das erste quaternäre Permanganat. Es kristallisiert in der

orthorhombischen Raumgruppe *Pnnm* und ist die bislang wohl thermodynamisch stabilste Phase in diesem System sowie die mit der geringsten Löslichkeit.

Neben den Permanganaten gibt es auch bei den Disulfaten $S_2O_7^{2-}$ Neues zu berichten. Während Pd^{2+} von Oxo-Liganden üblicherweise quadratisch-planar koordiniert wird, realisierten Bruns, Eul, Pöttgen und Wickleder „eine nahezu perfekte oktaedrische Sauerstoffkoordination für Pd^{2+} im Disulfat $Pd(S_2O_7)$“,[15] das sie in Form blauer Kristalle (Abbildung 5) erhielten. Hierzu setzten sie Palladiumpulver mit reinem SO_3 bei 120 °C im Bombenrohr um; langsames Abkühlen führt dann zum $Pd(S_2O_7)$.

Die Verbindungen $MgF_x(OH)_{2-x}$ ($0 < x < 2$) erhielten Kemnitz und Mitarbeiter durch fluorolytische Sol-Gel-Synthesen mit Flusssäure. Sie untersuchten die Verbindung mittels Röntgenbeugung, IR- und NMR-spektroskopisch sowie thermoanalytisch.[16] Die BET-Oberflächen – relevant für katalytische Eigenschaften der Materialien, etwa zur Herstellung von Fluoralkanen – nehmen mit steigendem Fluoridgehalt der Verbindungen ab, wodurch sich auch die Säure-Base-Eigenschaften verändern.

Gemischtanionische Verbindungen scheinen auf dem Vormarsch zu sein. Beispielsweise beschäftigten sich gleich zwei Gruppen mit Vanadiumoxidfluoriden: Die Gruppen um Poeppelmeier[17] und Žemva[18] berichten über Synthesen von Verbindungen mit den Anionen $[V_2O_4F_6]^{4-}$, $[V_2O_2F_8]^{2-}$, $[VOF_5]^{2-}$ und $[V_4O_3F_{18}]^{5-}$. Sie setzten dazu entweder Vanadiumoxidfluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff oder Vanadiumoxid in Flusssäure um. Vanadiumoxidfluoride sollen in Batterien oder für die piezoelektrische Anwendung zum Einsatz kommen.

Beck, Ruck sowie deren Mitarbeiter beschreiben zwei neue Salze, das $Te_4[Bi_{0,67}Cl_4]$ und das $Te_4[Bi_{0,74}Cl_4]$.[19] In beiden Verbindungen liegen säulenartig gestapelte $Te_4^{(2-\delta)+}$-Kationen vor, getrennt durch Stapel von Chlorobismutat(III)-Polyedern (Abbildung 6). Bei $\delta = 0$ ist erstere Verbindung ein Halbleiter mit einer geschätzten Bandlücke von 0,16 eV, wohingegen letztere Verbindung bei $\delta = 0{,}22$ ein außergewöhnlich guter eindimensionaler metallischer Leiter ist. Zudem geht diese Verbindung bei 7,15 K in den supraleitenden Zustand über, wobei eine solch hohe Sprungtemperatur bei π-Stack-Supraleitern noch nie beobachtet wurde.

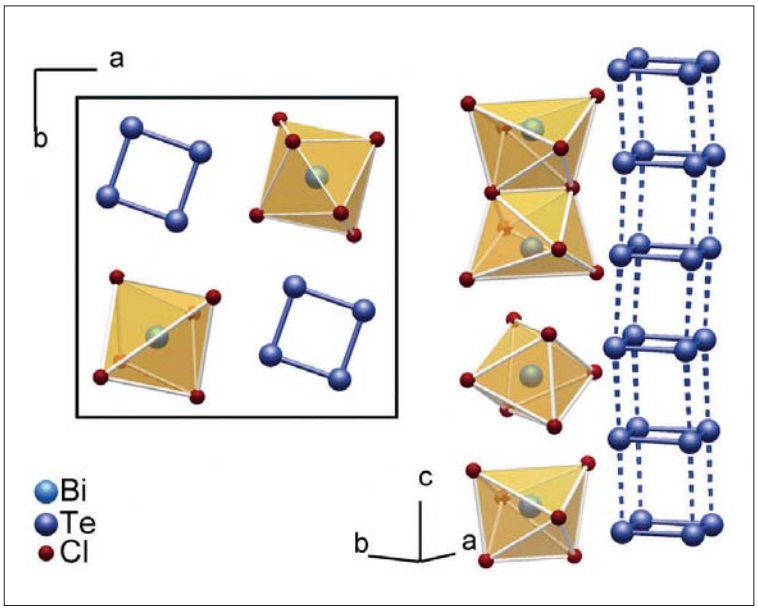

Abb. 6. Ausschnitte aus der inkommensurabel modulierten Struktur von $Te_4[Bi_{0,74}Cl_4]$. Links ist eine Projektion entlang der c-Achse gezeigt, rechts die Abfolge der Chloridobismutat-Anionen und die Stapel der Tellur-Polykationen.[19]

Die Homopolyanionen des Sauerstoffs wie O_2^- oder O_3^- sind üblicherweise durch große Alkalimetallkationen wie K^+, Rb^+ oder Cs^+ stabilisierbar. Das zum O_2 isoelektronische Diazenid-Anion N_2^{2-} wurde erstmals von der Gruppe um Kniep vor etwa zehn Jahren als SrN_2 und BaN_2 erhalten, also ebenso mit großen Kationen. Schnick und Mitarbeiter synthetisierten nun die erste Alkalimetallverbindung eines Diazenids – überraschenderweise mit dem kleinsten Alkalimetall – als Li_2N_2 in Form eines schwarzen Pulvers mit metallischem Glanz.[20] Die Struktur von Li_2N_2 (orthorhombisch *Immm*, neuer Strukturtyp) wurde auf Basis der Röntgenbeugung am Pulver aufgeklärt (Abbildung 7).

Die Hyperoxide von K, Rb und Cs sind in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich, deren Ozonide dagegen gut löslich – ein Umstand der zur präparativen Trennung der Ozonide und Hyperoxide dient. Nuss und Jansen erhöhten nun die Löslichkeit von O_2^- durch Fremd-

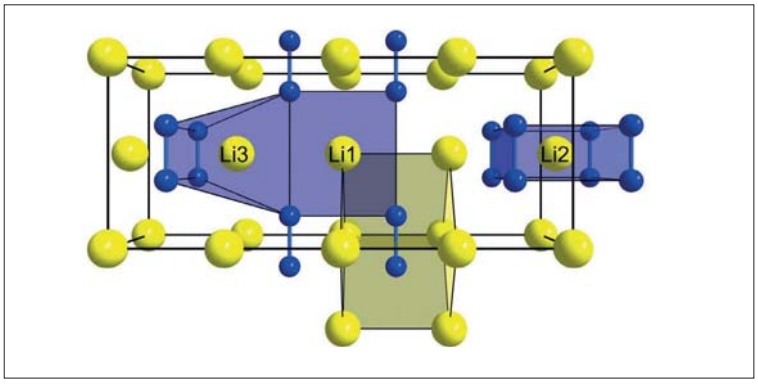

Abb. 7. Struktur von Li_2N_2.[20]

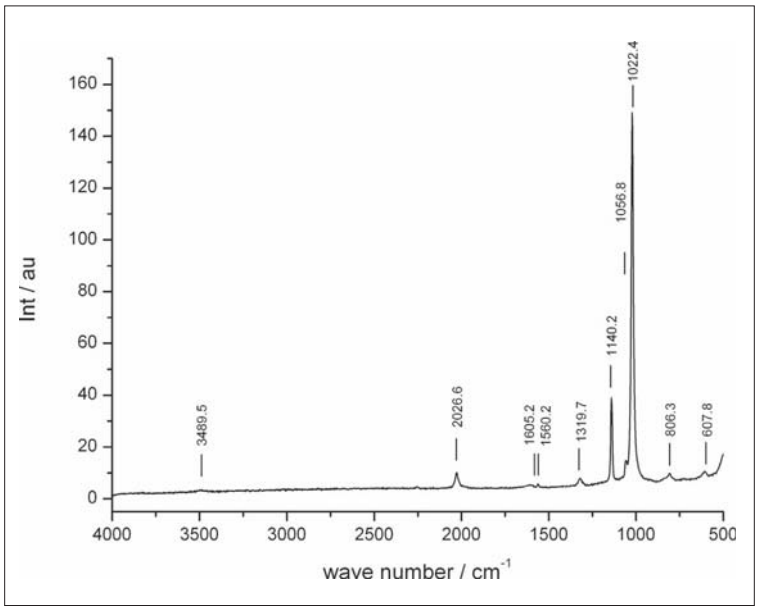

Abb. 8. Ramanspektrum von $Cs_3(O_3)_2(O_2)\cdot NH_3$. Die Streck- und Deformationsmoden des Ozonidions werden bei 607, 806 und 1022 cm^{-1}, die Streckmode des O^{2-}-Ions wird bei 1140 cm^{-1} beobachtet.[21)]

anionenzusatz.[21)] Dadurch erhielten sie das erste gemischtanionische Hyperoxidozonid des Cäsiums als orange-rote Verbindung der Zusammensetzung $Cs_3(O_3)_2(O_2)\cdot NH_3$. Sie charakterisierten die Verbindung mit Röntgenbeugung am Einkristall und ramanspektroskopisch (Abbildung 8).

Wir bleiben beim flüssigen Ammoniak als Lösemittel: Korber und Mitarbeiter erhielten das bislang unbekannte, einfach-überkapptnorticyclanartige $Sn_4Bi_4^{4-}$ (Abbildung 9) sowie ein voll geordnetes tetraederartiges $Sn_2Bi_2^{2-}$-Zintl-Anion durch Umsetzung von CsSnBi oder KSnBi mit Kronenether und dem Lösungsmittel.[22)] So erhielten sie die Verbindung $[Cs([18]\text{-Krone-6})]_4[Sn_4Bi_4]\cdot 12\ NH_3$ als schwarze und $[K([18]\text{-Krone-6})]_2[Sn_2Bi_2]\cdot 2\ NH_3$ als rotbraune Kristalle. Diese charakterisierten sie jeweils durch Röntgenbeugung am Einkristall sowie massen- und NMR-spektroskopisch in Lösung.

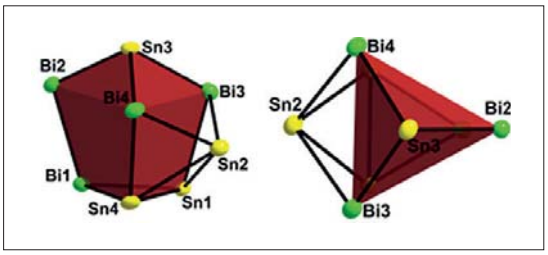

Abb. 9. Struktur des neuen $Sn_4Bi_4^{4-}$-Zintl-Anions. Links eine seitliche Ansicht, rechts eine Draufsicht.[22)]

Nach der bronzenen Matroschka im letzten Jahr berichten Stegmaier und Fässler nun über $Na_{2,8}Cu_5Sn_{5,6}$, welches doppelwandige, intermetalloide, eindimensional-unendliche Nanostäbchen der Zusammensetzung $\{Sn_{0,6}@Cu_5@Sn_5\}$ enthält.[23)] Die Nanoröhren sind durch Na-Ionen voneinander getrennt und ordnen sich in einer hexagonalen Stabpackung an. Die Verbindung wurde durch Umsetzung elementaren Natriums mit einer Bronze hergestellt; sie beweist, dass die Verwandtschaft zwischen intermetalloiden Polyanionen und intermetallischen Verbindungen eng sein sollte – eventuell lässt sich durch Oxidation des $Na_{2,8}Cu_5Sn_{5,6}$ eine Bronze herstellen, welche die gleichen Cu-Sn-Säulen als strukturelles Bauelement nutzt.

Dehnen und Mitarbeiter berichten über mit Seltenerdmetallen dotierte halbmetallische Cluster, die ebenso intermetalloide Anionen enthalten. Diese haben die Formel $[Ln@Sn_7Bi_7]^{4-}$ und $[Ln@Sn_4Bi_9]^{4-}$ (Ln = La, Ce).[24] Die eingebauten Seltenerdionen bewirken eine gewisse Flexibilität bei lokalen Strukturen und magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Die Verbindungen, die diese Cluster enthalten, lassen sich am besten als Ln^{3+}-dotierte Halbmetallkäfige mit polarisierten Sn-Bi-Käfigbindungen beschreiben.

Natriumamalgame: dunkel, finster, unklar? Keineswegs. Hoch und Simon belegen dies mit der kunstvollen Synthese und anspruchsvollen Charakterisierung des polaren Metalls $Na_{11}Hg_{52}$, dem bisher quecksilberreichsten Amalgam (Abbildungen 10 und 11).[25)] An ihm erkennt man den Übergang von der metallischen hin zur ionischen Bindung: Der Ladungstransfer von Na zu Hg scheint nicht abgeschlossen, da sich die Elemente in gemeinsamer hexagonal dichtester Packung anordnen; jedoch sind die Bindungen zwischen Na und Hg so polar, dass sich Koordinationspolyeder von Hg um Na bilden und umgekehrt. Zudem scheinen die Hg-Atome der Verbindung so negativ polarisiert zu sein, dass sie sich wie ein p-Block-Metall mit wenigen Valenzelektronen verhalten, was zu Hg-Clustern in der Struktur führt. Diese drei Arten der chemischen Bindungen finden ihren Ausdruck darin, dass $Na_{11}Hg_{52}$ ein „schlechtes" Metall im Sinn der elektrischen Leitfähigkeit ist. Die Autoren elektrolysierten NaI in DMF mit Hg als Kathode und Pt als Anode, um zunächst Impfkristalle von $Na_{11}Hg_{52}$ zu erhalten. Diese wurden als Keime in Gegenwart von $NaHg_2$ und Hg eingesetzt, um große Kristalle von $Na_{11}Hg_{52}$ von überragender Qualität zu erhalten (Abbildung 11). Obwohl die westeuropäische Amalgamindustrie diese Verbindung im Hundert-Tonnen-Maßstab nutzt, war sie praktisch nicht charakterisiert und nur schäbig als „$NaHg_x$" oder „Na·Hg" bezeichnet worden.

In den vergangenen zehn Jahren wurden eine ganze Reihe reduzierter Seltenerdhalogenide an der Grenze zwischen den Metallen und Salzen beschrieben. Meyer und

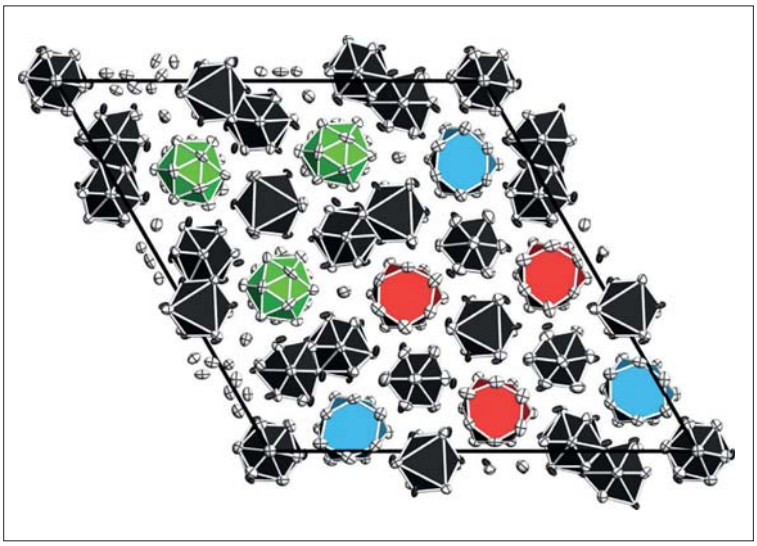

Abb. 10. Projektion der Elementarzelle von $Na_{11}Hg_{52}$ entlang der c-Achse.[25)]

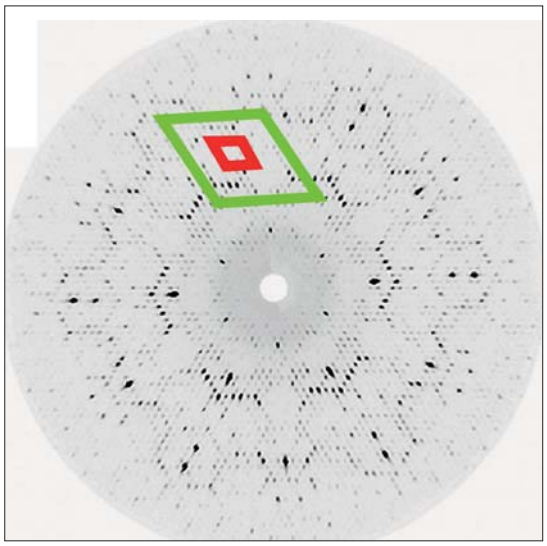

Abb. 11. Beugungsbild (kh0)-Ebene von $Na_{11}Hg_{52}$.[25)]

Mitarbeiter versuchten $[RuLu_6]Cl_{12}Lu$ ausgehend von $LuCl_3$, Lu und Ru zu erhalten. Überraschenderweise entstand metallisches $Ru_{11}Lu_{20}$ in Form schwarzer Kristalle, wobei es sich um eine polare intermetallische Phase handelt.[26] Die Kristallstruktur der Verbindung ist komplex: Fünf kristallographisch unabhängige {Ru-Lu_x}-Polyeder (x = 8, 9, 10) liegen darin vor (Abbildung 12).

Methoden

◆ Bei den analytischen Untersuchungen an Festkörpern treten In-situ-Methoden zunehmend in den Vordergrund.

Kuhn, Wilkening, Heitjans sowie deren Mitarbeiter berichteten über hochauflösende 1D- und 2D-^{6}Li/^{7}Li-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an der kristallinen Zintl-Phase $Li_{12}Si_7$.[27)] In dieser liegen unter anderem Si_5^{6-}-Ringe vor, die eindimensional-unendlich über Li-Atome zu Strängen verknüpft sind. Die Aromatizität der Si-Fünfringe führt höchstwahrscheinlich zu starker diamagnetischer Abschirmung dieser Li-Atome, was sich in einer starken Hochfeldverschiebung äußert. Durch die Mehrdimensionalität der Spektren war die Signalzuordnung möglich (Abbildung 13), so dass die Autoren erstmals einen experimentellen Beweis für die

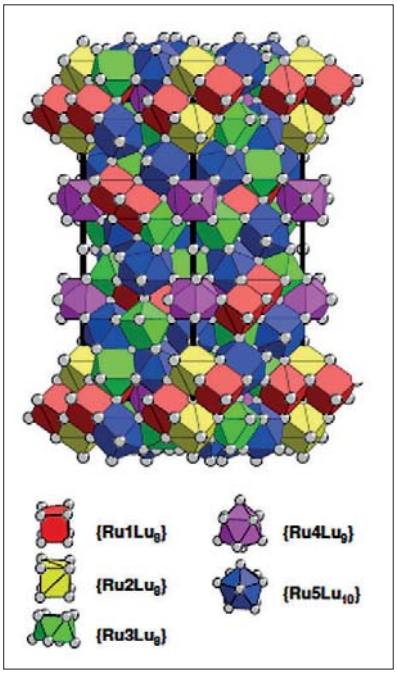

Abb. 12. Projektion der Kristallstruktur von $Ru_{11}Lu_{20}$ entlang [1–10]. Die Farben zeigen die fünf kristallographisch unabhängigen {RuLux}-Polyeder.[26)]

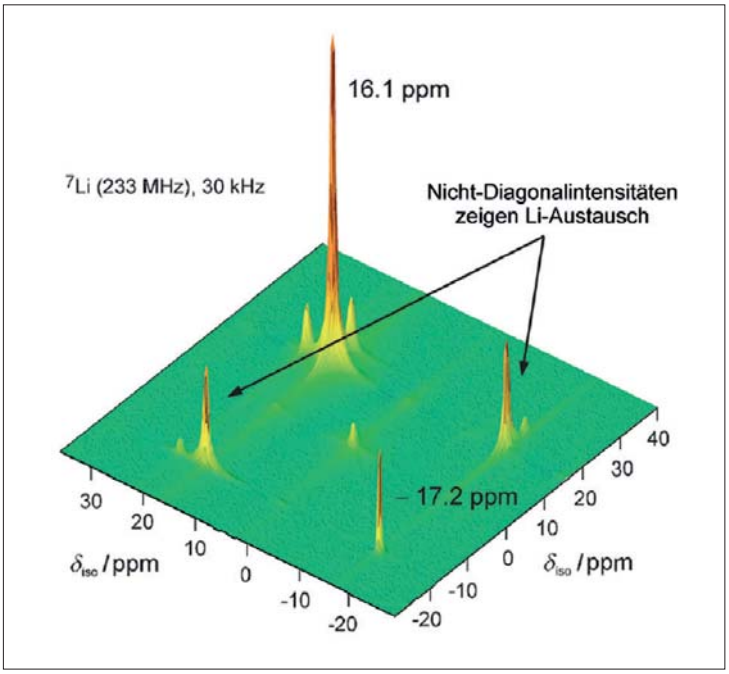

Abb. 13. ^{7}Li-^{2}D-Austausch-MAS-NMR-Spektrum von $Li_{12}Si_7$. Das Signal bei –17,2 ppm ist aufgrund des aromatischen Ringstromes der Si_5^{6-}-Anionen stark hochfeldverschoben.[27)]

magnetische Aromatizität des Si_5^{6-}-Anions brachten.

Reines „Dy_5Pd_2“ (eigentlich ein $Dy_{2,125}Pd_{0,875}$) zeigt komplexe elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus – was jedoch bildet sich bei der Hydrierung, und wie verändert sich die chemische Bindung bei diesem Prozess? Kohlmann und Mitarbeiter verfolgten die Hydrierung von „Dy_5Pd_2“ mit In-situ-Neutronenbeugung (Abbildung 14) und Thermoanalysen.[28] „Dy_5Pd_2“ zersetzt sich bei der Hydrierung in binäre Hydride des Dysprosiums und Palladiums, so dass die einzigen bekannten ternären Seltenerdmetallhydride immer noch die des Europiums und Ytterbiums sind.

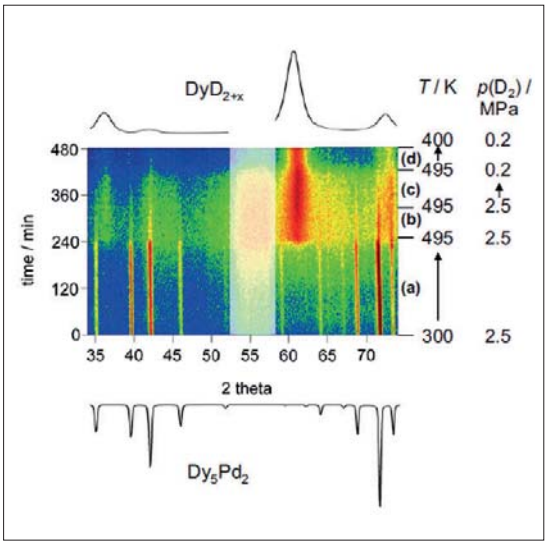

Abb. 14. In-situ-Neutronenpulverdiffraktogramme aufgenommen während der Deuterierung von „Dy_5Pd_2“.[28]

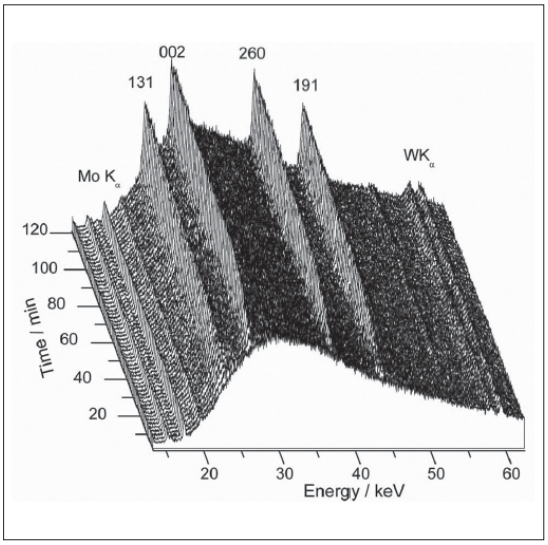

Abb. 15. Zeitaufgelöste In-situ-Röntgendiffraktogramme der hydrothermalen Kristallisation von $Bi_2W_{0,75}Mo_{0,25}O_6$ bei 160 °C.[29]

Die Bildung des Nanomaterials $Bi_2W_{1-x}Mo_xO_6$ unter Hydrothermalbedingungen untersuchten Patzke, Bensch und Mitarbeiter in situ mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD) (Abbildung 15).[29] Diese Methoden verfolgen, ab welcher Temperatur die Kristallisation einer Verbindung oder eines Polymorphs beginnt. So lassen sich kinetische Aussagen treffen, um gezielt einzelne Polymorphe oder Verbindungen herzustellen.

Tremel, Kolb und deren Mitarbeiter berichten über die „Ab-initio-Strukturbestimmung von Vaterit mit automatischer Beugungstomographie“ – letztere ist eine Methode zur Strukturbestimmung von Nanomaterialien, die sich mit konventionellen Verfahren oft nur schlecht untersuchen lassen.[30] Vaterit bildet, im Gegensatz zum Aragonit und Calcit, nie wohl ausgeformte Einkristalle, sondern typischerweise polykristalline Sphärolithe mit winzigen Kristalliten von 10 bis 50 Nanometern Größe. Vaterit kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit den Gitterparametern a = 1,217 nm, b = 0,712 nm, c = 0,947 nm, β = 118,948° und Z = 12 (isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von $(Y_{0,92}Er_{0,08})BO_3$). Das aufgestellte Strukturmodell erklärt als einziges die vom Vaterit aufgenommenen Ramanspektren, so dass die 100 Jahre dauernde Diskussion über die Struktur des Vaterits wohl ein Ende hat.

Festkörperchemie in der Anwendung: Kaolinit

◆ Aus dem Spektrum der möglichen Anwendungen lässt sich hier nur ein kleiner Teil vorstellen. In diesem Jahr soll der Schwerpunkt auf porösen Materialien, Katalyse und elektrochemischen Energiespeichermaterialien liegen.

Beginnen wir mit der Anwendung von Kaolinit als Emulgator: Partikel, die aus (mindestens) zwei Bereichen mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen, heißen Janus-Partikel. Dem großtechnischen Einsatz multifunktioneller Janus-Partikel stehen bisher die aufwendigen Synthesewege entgegen. Breu et al. berichten jedoch, dass auch allgegenwärtige Materialien wie das Tonmineral Kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Janus-Charakter aufweisen und diese kostengünstig modifiziert werden können.[31] Die Kaolinitstruktur besteht aus gestapelten Lamellen, die jeweils aus einer $[SiO_4]$-Tetraederschicht und einer $[Al(O,OH)_6]$-Oktaederschicht zusammengesetzt sind. Somit zeigt Kaolinit bereits in seiner Grundstruktur einen Janus-Charakter. Der Effekt ist jedoch wegen der ähnlichen Oberflächenenergien der exponierten Seiten beider Schichten recht gering. In ihrer Arbeit zeigten die Autoren, dass durch selektive Oberflächenmodifikation der einzelnen Schichten der Janus-Charakter wesentlich verstärkt werden kann. So wurde ein preiswerter Pickering-Emulgator synthetisiert, der eine Öl-in-Wasser-Emulsion über Monate hin stabilisiert.

Festkörperchemie in der Anwendung: poröse Materialien

◆ Die Forschung im Bereich poröser Materialien erfreute sich aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten nach wie vor großer Beliebtheit.

Metallorganische Gerüststrukturen (MOFs) sind hochporöse Materialien, die bekanntlich aus durch organische Moleküle (Linker oder Liganden) vernetzten Metallzentren (Knoten) aufgebaut sind. Durch Synthese von geeigneten Linkern präparierten die Gruppen von Kaskel und Glorius chirale MOFs mit Oberflächen von 2278 $m^2 \cdot g^{-1}$ und 1990 $m^2 \cdot g^{-1}$.[32] Setzt man sie als Katalysator ein, lässt ihre besondere Struktur auf ein erhöhtes Maß an Enantioselektivität hoffen. Erste Untersuchungen anhand der Mukaiyama-Aldolreaktion bestätigten diese Vermutung. Weiterhin wurde die Zugänglichkeit der Porenstruktur durch

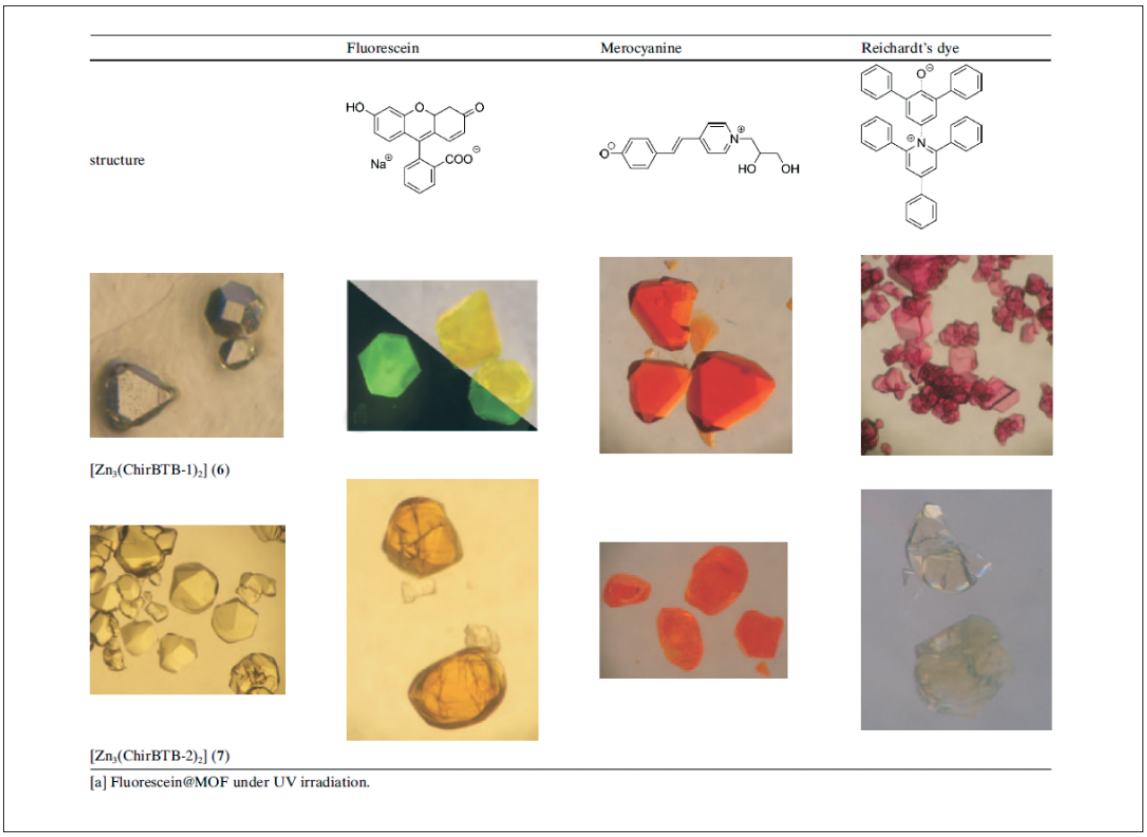

Abb. 16. Adsorption von Farbstoffen verschiedener Größe in den neu synthetisierten chiralen metallorganischen Gerüststrukturen.[32)]

Adsorption unterschiedlich großer Farbstoffmoleküle nachgewiesen (Abbildung 16).

Lumineszierende MOF-Strukturen können durch Einbringung geeigneter Lanthanoidverbindungen erhalten werden. Die Lumineszenz wird dabei stark von den Wechselwirkungen der aktiven Ionen mit den Linkern beeinflusst. So zeigten Müller-Buschbaum et al. für einen gadoliniumhaltigen MOF, dass sich durch systematische Teilsubstitution von Gd durch Europium und Terbium eine breiter Bereich des sichtbaren Lichts abdecken lässt (Abbildung 17).[33)]

Hirscher et al. untersuchten mikroporöse Gerüstverbindungen auf ihre Adsorptionseigenschaften gegenüber den Edelgasen Krypton und Xenon.[34)] Ziel dabei ist, durch selektive Adsorption eine bei Raumtemperatur einsetzbare, möglichst effiziente Alternative zu den bisher angewandten Verfahren der Edelgasgewinnung zu finden. Im Vergleich zu Wasserstoff, bei dem die Adsorptionsfähigkeit eines Materials nur wenig von dessen Zusammensetzung und Porenstruktur abhängt, zeigen Edelgase aufgrund ihrer größeren Polarisierbarkeit und Durchmesser eine größere Abhängigkeit. Die Synthese von neuen Materialien mit definierter Porosität eröffnet hier also mehr Spielraum. Von den untersuchten Materialien wiesen die beiden metallorganischen Gerüststrukturen MFU-4l und HKUST-1 die besten Eigenschaften auf.

Mehr Verständnis über den Einfluss von Porengröße und chemischer Natur von Materialien auf deren Adsorptionseigenschaften bringen Simulationen. Fröba et al. untersuchten mit Monte-Carlo-Simulation die Adsorptionseigenschaften kristalliner Materialien gegen-

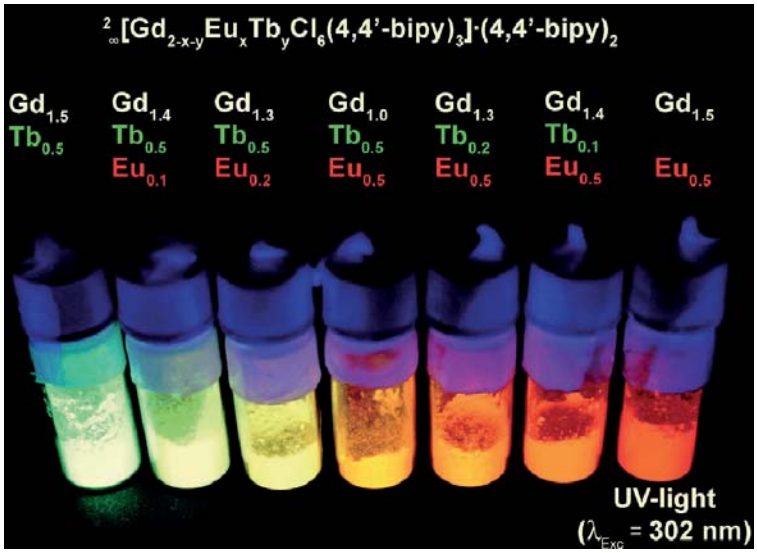

Abb. 17. Photolumineszenz der synthetisierten MOFs unter UV-Licht in Abhängigkeit des Dotiergehalts an Europium und Terbium.[33)]

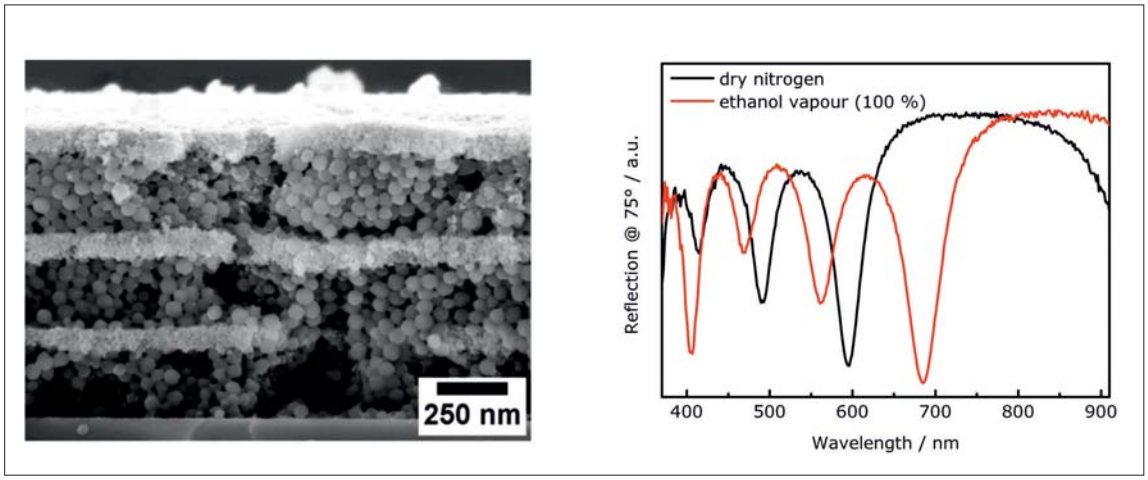

Abb. 18. Links: REM-Aufnahme des photonischen Kristalls bestehend aus TiO_2-Schichten (d ≈ 50 nm) und MOF-Schichten (d ≈ 200 nm). Rechts: Reflexion vor und nach Adsorption von Ethanol.[36)]

über den wasserstoffhaltigen Gasgemischen H_2/CO und H_2/O_2.[35)] So sind zum Beispiel für Brennstoffzellen die möglichst vollständige Abtrennung des CO vom H_2 wegen Vergiftung des Pt-Katalysators wichtig und die effiziente Trennung von H_2 und O_2 für die Wasserelektrolyse relevant. In beiden Fällen wird die Selektivität von der Summe mehrerer komplexer Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen (Polarisierbarkeit, Dipol- und Quadrupoleffekte) mit den Atomen der Porenwand und von Porengröße und -form bestimmt. So wurde z. B. berechnet, dass die Selektivität der O_2-Adsorption in einem H_2/O_2-Gemisch mit der Polarität der Porenwand abnimmt.

Neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus der Kombination und Strukturierung poröser Materialien. So bauten Lotsch, Bein und Kollegen durch die Stapelung von mikroporösem ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework) und mesoporösem TiO_2 photonische Kristalle auf (Abbildung 18).[36)] Aufgrund der unterschiedlichen Porenradien können größere Moleküle nur in die mesoporöse TiO_2-Schicht eindringen, kleine Moleküle hingegen dringen auch in die ZIF-8-Schicht ein. Zusätzlich beeinflussen Wechselwirkungen zwischen Gasphase und Adsorbentien das Adsorptionsverhalten. Die Adsorption von Gasmolekülen in dieser Schichtstruktur ist also selektiv. Wesentlicher Punkt ist jedoch, dass die Adsorption die optischen Eigenschaften der ZIF-8/TiO_2-Multischicht beeinflusst. Der photonische Kristall ist somit direkt als Sensor einsetzbar.

Festkörperchemie in der Anwendung: Katalyse

◆ Aus der Festkörperchemie für die heterogene Katalyse gibt es Neues zu Trägermaterialien ausgehend von ionischen Flüssigkeiten zu berichten. Zudem wurde eine Untersuchung neuer Phosphate für die selektive Oxidation von Alkanen durchgeführt, und es gelang der Ersatz des Edelmetalls Palladium durch intermetallische Al-Fe- und Al-Co-Verbindungen.

Durch in situ ionische Komplexbildung des Poly(3-cyanomethyl-1-vinylimidazolium)-Kations (mit verschiedenen Anionen) und Polyacrylsäure erhielten Antonetti und Yuan poly(ionic liquid) complexes (PILCs).[37)] Mit basischen organischen Lösemitteln stellten sie dabei erstmals stabile mikro- und mesoporöse Strukturen her, die sich als Trägermaterialien in der Katalyse eignen. Das Material mit BET-Oberflächen von über 300 $m^2 \cdot g^{-1}$ und einem Porenvolumen von über 1 $cm^3 \cdot g^{-1}$ ermöglicht eine hohe Beladung mit Cu (über 12 Gew.-%). Es eignet sich damit zur aeroben Selektivoxidation organischer Verbindungen unter milden Bedingungen, wobei aromatische Ringe nicht oxidiert werden.

Glaum, Schlögl und Kniep synthetisierten eine Reihe von Vanadyl(IV)-, Vanadyl(V)- und Vanadat(V)-phosphaten und testeten sie auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid.[38)] Um eine rationale Entwicklung des Katalysators zu ermöglichen, wurde eine kontaktfreie Methode zur Messung der Leitfähigkeit unter Reaktionsbedingungen entwickelt. Das dadurch mögliche rationale Katalysatordesign, neue Synthesemethoden und die zügige katalytische Testung führten zu einer Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $Ag_2V^{IV,V}P_{1,6}O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0{,}5$), die zwar keine besseren katalytischen Eigenschaften als kommerzielle Katalysatoren aufweist, aber Entwicklungspotenzial hat.

Indem sie in situ stabile intermetallische Ga-Pd-Verbindungen untersuchten, identifizierten Armbrüster, Schlögl und Grin die edelmetallfreien intermetallischen Verbindungen $Al_{13}Fe_4$ und $Al_{13}Co_4$ als Katalysatoren für die selektive Semihydrierung von Ethin.[39)] Die wissensbasierte Entwicklung nutzt die Korrelation der katalytischen Eigenschaften ungeträgerter intermetallischer Verbindungen mit ihren jeweiligen elektronischen und kristallographischen Strukturen.

Aufgrund der großen Zahl an intermetallischen Verbindungen sollte sich der verfolgte Ansatz auch auf andere heterogen katalysierte Reaktionen übertragen lassen und somit einen neuen Zugang zur Entwicklung heterogener Katalysatoren ermöglichen.

Festkörperchemie in der Anwendung: Elektrodenmaterialien

◆ Materialien für den Einsatz in Lithiumionenbatterien werden weiterhin intensiv untersucht. Dabei stehen die Synthese neuer Materialien, deren Charakterisierung und die Aufklärung der Lithium-Speichermechanismen im Vordergrund.

Lithiumtitanat (LTO, $Li_4Ti_5O_{12}$) dient bereits als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien und zeichnet sich durch eine besonders gute Zyklenstabilität aus. Grund ist, dass die Lithiierung bis hin zum $Li_7Ti_5O_{12}$ nahezu ohne Volumenänderung, also bei nur minimaler mechanischer Beanspruchung vonstattengeht. Beide Verbindungen weisen eine Spinellstruktur auf, wobei das Lithiumion in $Li_4Ti_5O_{12}$ die 8*a*-Tetraederplätze, in $Li_7Ti_5O_{12}$ die 16*c*-Oktaederplätze besetzt (1/6 der Titanplätze sind dabei zusätzlich durch Lithium besetzt). Die während der Lithiierung ablaufenden Platzwechsel und entstehenden Grenzflächen wurden nun erstmals von einem internationalen Forscherteam mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar gemacht und bestätigt (Abbildung 19).[40] Darüber hinaus wurden durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) lokale Unterschiede in der Valenz des Titanions bestimmt.

Das Oxidnitrid NbON als neues Anodenmaterial untersuchten Nesper et al. Im Vergleich zum reinen Oxid Nb_2O_5 sollte der Austausch von zweiwertigem Sauerstoff durch dreiwertigen Stickstoff formal eine höhere Lithiumspeicherfähigkeit erlauben.[41] Die Synthese der Verbindung gelang dabei durch die thermische Zersetzung

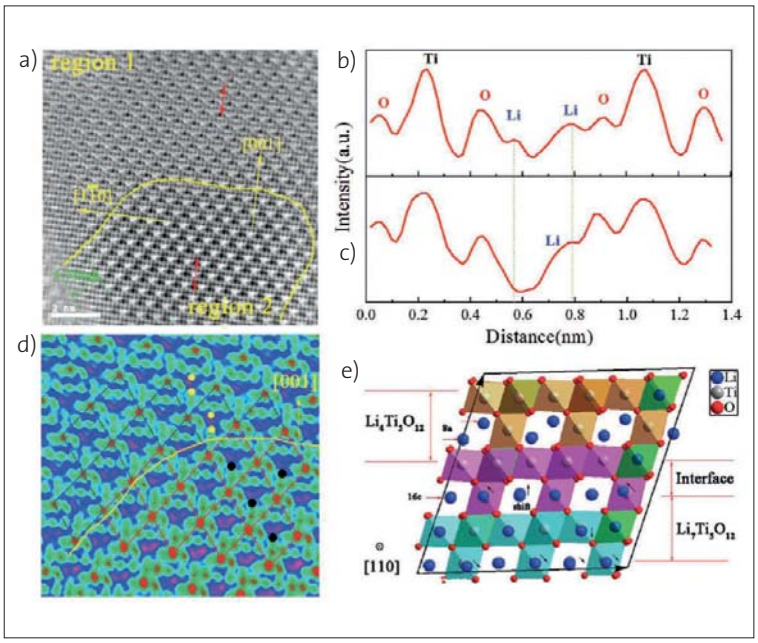

Abb. 19. Grenzflächenstruktur von chemisch lithiiertem $Li_4Ti_5O_{12}$. a) STEM-Aufnahme, b, c) Linienprofile der Bereiche 1 ($Li_4Ti_5O_{12}$) und 2 ($Li_7Ti_5O_{12}$), d) farbliche Darstellung der Struktur mit besetzten 8a-Tetraederplätzen (gelb) und 16c-Oktaederplätzen (schwarz), e) mit DFT berechnete Struktur der Grenzfläche.[40]

eines Niob(V)oxidtrichlorid-Ammoniakats unter Schutzgas. Die entstehenden Partikel waren dabei nur wenige Nanometer groß und wiesen eine Stöchiometrie von $NbO_{1,3}N_{0,7}$ auf. Eine reversible Einlagerung von Lithiumionen ließ sich anhand von Zyklisierungsexperimenten belegen. Dabei wurden nach zehn Zyklen Kapazitäten bis 250 $mAh \cdot g^{-1}$ erreicht. Die Aufklärung der Speichermechanismen bedarf jedoch noch genauerer Untersuchungen. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass Übergangsmetalloxidnitride als Lithiumspeicher dienen können.

Kohlenstoffmaterialien sind in all ihren Variationen in elektrochemischen Speichern einsetzbar, sei es als Aktivmaterial oder als Additiv. Ein besonderes Kohlenstoffmaterial – von den Autoren als „Aerographit" bezeichnet – synthetisierten Adelung et al. (Abbildung 20).[42] Die Synthese erfolgt dabei über Gasphasenabscheidung mit ZnO als Templat. Je nach Prozessparameter und Morphologie des Templats sind sehr unterschiedlich poröse Kohlenstoffmaterialien mit niedrigen Dichten realisierbar. Besonders hervorzuheben sind die

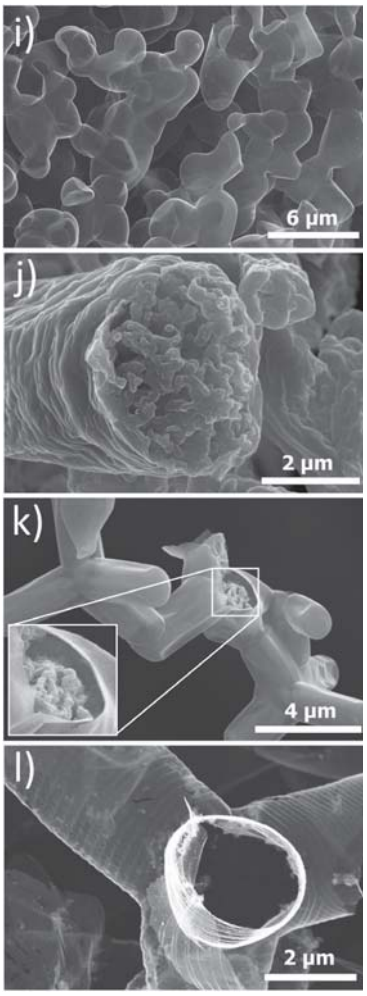

Abb. 20. Verschiedene Morphologien von Aerographit.[42]

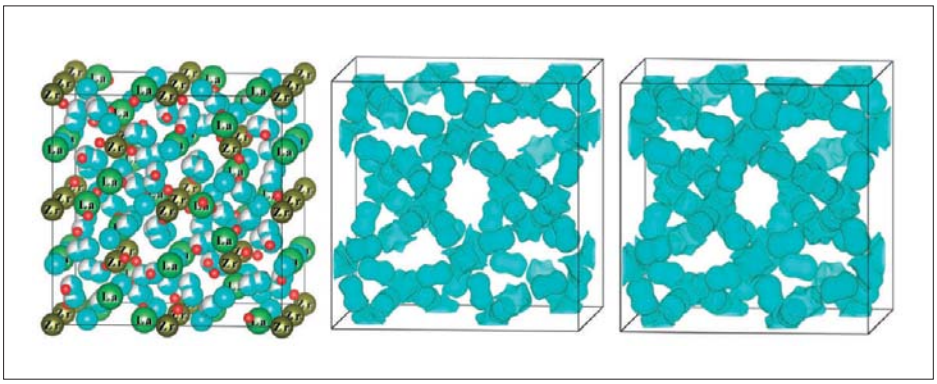

Abb. 21. Links: Strukturmodell des lithiumionenleitenden, kubischen LLZO. Cyan und Rot stehen für Lithium und Sauerstoff. Die hohe Leitfähigkeit führt zu Delokalisierung der Lithiumionen bei 4 K (Mitte) und 300 K (rechts).[43)]

guten mechanischen Eigenschaften des Materials.

Neben den Elektrodenmaterialien ist die Festkörperchemie auch bei der Entwicklung fester Elektrolyte gefragt, die gegenüber den sonst eingesetzten flüssigen Elektrolyten zwei wichtige Vorteile bieten. Erstens sind die eingesetzten Festkörper nicht leicht brennbar und somit sicherer. Zweitens haben Festelektrolyte den Vorteil, dass die Ionenleitung oft nur über eine Ionensorte – hier die Lithiumionen – stattfindet; die Überführungszahl liegt also nahe 1. Dem gegenüber stehen eine vergleichsweise niedrige Leitfähigkeit und unzureichende Kontaktierung mit den Elektrodenmaterialien. Ein Festelektrolyt mit besonders hoher Leitfähigkeit (10^{-4} S·cm^{-1}) ist kubisches $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) mit granatartiger Struktur. Erst seit Kurzem ist bekannt, dass die Synthese dieser Struktur nur bei Anwesenheit von Aluminium gelingt. Die stabilisierende Rolle des Aluminiums klärten nun Janek et al. auf; zudem untersuchten sie die elektrochemischen Eigenschaften des kubischen LLZO.[43)] Über Neutronendiffraktion wurde die hohe Leitfähigkeit des Materials mit einer hohen Unordnung der Lithiumionen in der Kristallstruktur korreliert (Abbildung 21).

Festkörperchemie in der Anwendung: alternative Batteriekonzepte

◆ Im Fokus der Batterieentwicklung ist nach wie vor die Lithiumionenbatterie, die im Wesentlichen auf Interkalationsverbindungen und Flüssigelektrolyten basiert. Auch an den Zukunftskonzepten Lithium/Schwefel und Lithium/Luft wird mit zunehmender Intensität geforscht. Letzterem Zellsystem gibt nach zahlreichen Rückschlägen in den letzten Jahren eine Arbeit von Bruce et. al. wieder etwas Auftrieb.[44)] Ein Nebenschauplatz sind alternative Zellkonzepte die gegenüber den etablierten lithiumbasierten Systemen besondere Eigenschaften aufweisen.

Reddy und Fichtner berichten von einer Zelle, in der anstelle von positiven Lithiumionen (Li^+) nega-

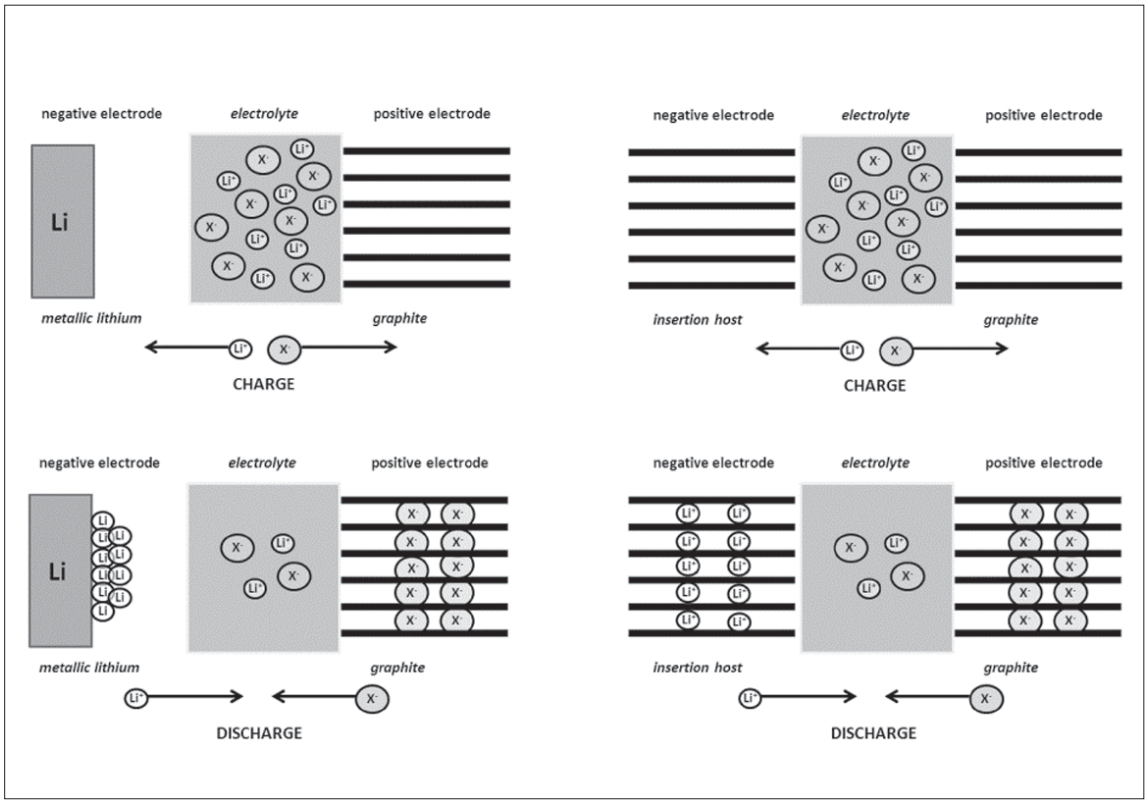

Abb. 22. Konzept einer Dual-Ionen-Zelle während des Lade- und Entladevorgangs. Links: Lithium als negative, Graphit als positive Elektrode; rechts: Legierung bzw. Interkalationsverbindung als negative, Graphit als positive Elektrode.[48)]

tive Fluoridionen (F^-) zwischen den Elektroden ausgetauscht werden.[45] In dieser Fluoridionenbatterie dient $La_{0,9}Ba_{0,1}F_{2,9}$ als fester Elektrolyt, als Elektroden dienen Fluoride wie BiF_3, SnF_2, CuF_2 und Cer. Während der Zyklisierung entstehen dann idealerweise Bi, Sn bzw. Cu und es bildet sich CeF_3. Bisher war die Reversibilität der Zellreaktion nur bei 150 °C und vergleichsweise kleinen Stromdichten nachweisbar. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass eine reversible Zellchemie basierend auf dem Fluoridion grundsätzlich möglich ist. Verbesserungen sind insbesondere durch weitere Optimierung der Zellpräparation und mit neuen Materialien denkbar.

Ein Schritt zu neuen Batteriesystemen ist der Austausch von Lithium durch das ihm chemisch ähnliche Natrium. Bereits in den 1970er und 1980er Jahren wurde an bei Raumtemperatur operierenden Natriumionenbatterien geforscht. Der Erfolg der Lithiumionenbatterie führte aber dazu, dass die Forschung bis vor Kurzem weitgehend eingestellt war. Inzwischen wird aber wieder verstärkt zu neuen Elektrodenmaterialien wie $Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ geforscht.[46] Adelhelm et al. berichten von einer Natrium-Sauerstoff-Zelle, die unter Bildung des Natriumsuperoxids NaO_2 als Entladeprodukt reversibel operiert.[47] Insbesondere die beobachteten niedrigen Überspannungen machen das System attraktiv, weitere Verbesserungen der Langzeitstabilität sind jedoch nötig. Die Experimente demonstrieren zugleich, dass chemisch schwierig zu präparierende Verbindungen über elektrochemische Methoden zugänglich sein können.

Ein weiteres Konzept für elektrochemische Speicher schlugen Bieker et al. vor, die „Dual-Ionen-Zelle“ („dual-ion-cell“).[48] Hier dient Graphit als Kathode und Lithium oder LTO als Anode. Im Gegensatz zu gängigen Lithiumionenbatterien, in denen nur Kationen interkalieren, sind hier Kationen und Anionen interkaliert (Abbildung 22); bei Lithium als Anodenmaterial wird Lithium abgeschieden. Als Elektrolyt dient die Mischung einer ionischen Flüssigkeit ($Pyr_{14}TFSI$) mit dem Leitsalz LiTFSI. Das Anion Bis(trifluoromethansulfonyl)imid ($TFSI^-$) ist dabei bei beiden Elektrolytbestandteilen identisch. Bemerkenswert ist die hohe Effizienz der Zelle und die gute Reversibilität der $TFSI^-$-Interkalation. Mit etwas mehr als 100 $Wh \cdot kg^{-1}$ liegt das Zellkonzept unterhalb gängiger Lithiumionenbatterien, für stationäre Anwendungen wären aber insbesondere die günstigen Elektrodenmaterialien ein wichtiger Vorteil.

Neben der praktischen Untersuchung neuer Elektrodenmaterialien und Zellkonzepte werden Simulation immer wichtiger. Bessler et al. beschrieben über Modellierung die Vorgänge in elektrochemischen Zellen während der Entladung und Ladung und sagten sie vorher.[49] Je nach Zellkonzept stehen dabei mehrere flüssige und feste Phasen miteinander im Gleichgewicht, in denen es zu Ladungs- und/oder Massetransport kommt. Das entwickelte Modell ist flexibel anwendbar und beschreibt unterschiedlichste Systeme. Derselbe Ansatz modellierte so die Batteriesysteme Lithium/Sauerstoff, Lithium/Schwefel sowie den Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) und der Polymerelektrolytbrennstoffzelle (Abbildung 23). Die Faktoren, welche die Zellchemie limitieren – etwa Diffusionsprozesse – sind somit leichter identifizierbar.

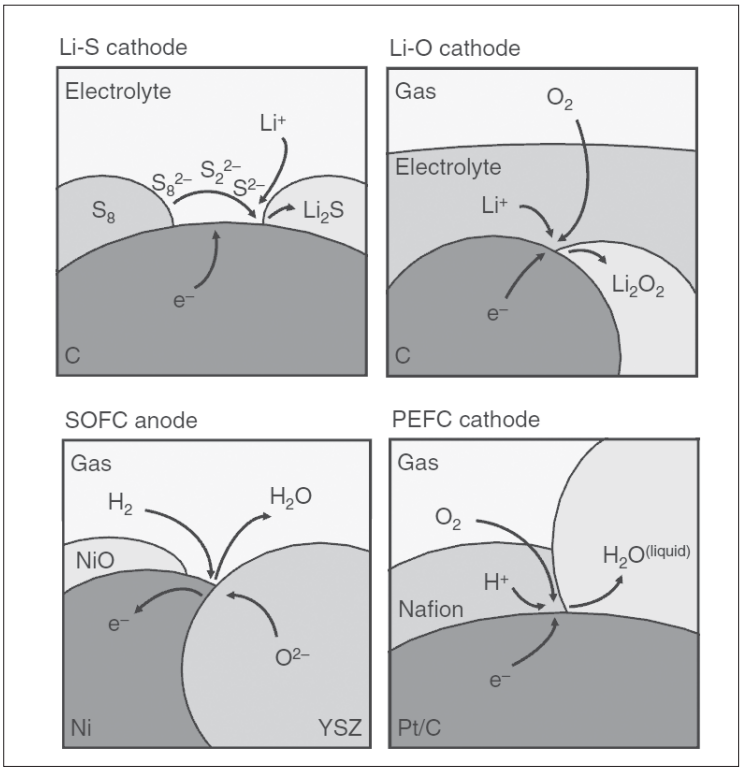

Abb. 23. Beispiel für Multiphasenreaktionen während des Betriebs von neuen Batterietypen (Li/S und Li/O2) und Brennstoffzellen (SOFC, PEFC). Je nach Zelltyp stehen dabei mehrere feste, flüssige und gasförmige Phasen im Gleichgewicht.[49]

Ausblick

- Neben der nach wie vor intensiven Suche nach neuen Phasen und Verbindungen sowie der Aufklärung ihrer Strukturen und Eigenschaften ist die Festkörperchemie bei gesellschaftlich aktuellen Themen gut aufgestellt. Dies stellt ihre Zukunftsfähigkeit sicher, und wir können uns auch im laufenden Jahr auf weitere spannende Ergebnisse freuen.

➜

Literatur

1) *M. I. Eremets, I. A. Troyan,* Nat. Mater. *2012*, 10, *927–931.*
2) *J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl, F. Kraus,* Angew. Chem. *2012*, 124, *7968–7971.*
3) *S. E. Boulfelfel, G. Seifert, Y. Grin, S. Leoni,* Phys. Rev. B *2012*, 85, *014110–1–014110–6.*
4) *O. Osters, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielnhofer, R. Weihrich, M. Schöneich, P. Schmidt,* Angew. Chem. *2012,* 124, *3049–3052.*
5) *I. Efthimiopoulos, K. Kunc, G. V. Vazhenin, E. Stavrou, K. Syassen, M. Hanfland, S. Liebig, U. Ruschewitz,* Phys. Rev. B *2012*, 85, *054105.*
6) *S. C. Neumaier, R. Kaindl, H. Huppertz,* J. Sol. Stat. Chem. *2012,* 185, *1–9.*
7) *H. A. Höppe, K. Kazmierczak, M. Daub, K. Förg, F. Fuchs, H. Hillebrecht,* Angew. Chem. *2012*, 124, *6359–6362.*
8) *A. Knappschneider, C. Litterscheid, J. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert,* Inorg. Chem. *2012*, 51, *10540–10542.*
9) *V. L. Deringer, C. Goerens, M. Esters, R. Dronskowski, B. P. T. Fokwa,* Inorg. Chem. *2012,* 51, *5677–5685.*
10) *T. Rödl, R. Weihrich, J. Wack, J. Senker, A. Pfitzner,* Angew. Chem. *2011,* 123, *11188–11192.*
11) *T. Doert, C. Graf, I. G. Vasilyeva, W. Schnelle,* Inorg. Chem. *2012,* 51, *282–289.*
12) *M. Schroeder, S. Hartwig, K. W. Krämer, S. Decurtins, H. Hillebrecht,* Inorg. Chem. *2012, 51, 8385–8393.*
13) *J. Köhler, J. Tong, R. Dinnebier, A. Simon,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2012*, 638, *1970–1975.*
14) *J. M. Bauchert, H. Henning, T. Schleid,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2012*, 638, *1780–1783.*
15) *J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder,* Angew. Chem. *2012*, 124, *2247–2250.*
16) *G. Scholz, C. Stosiek, M. Feist, E. Kemnitz,* Eur. J. Inorg. Chem. *2012, 2337–2340.*
17) *M. D. Donakowski, A. I. Vinokur, K. R. Poeppelmeier,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2012*, 638, *1991–1995.*
18) *M. Lozinšek, E. Goreshnik, B. Žemva,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2012*, 638, *2123–2128.*
19) *E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle, A. Stankowski,* Angew. Chem. *2012*, 124, *8230–8233.*
20) *S. B. Schneider, R. Frankovsky, W. Schnick,* Angew. Chem. *2012*, 124, *1909–1911.*
21) *H. Nuss, M. Jansen,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2012*, 638, *501–504.*
22) *U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber,* Chem. Commun. *2012*, 48, *10544–10546.*
23) *S. Stegmaier, T. Fässler,* Angew. Chem. *2012*, 124, *2701–2704.*
24) *F. Lips, M. Holynska, R. Clerac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen,* J. Am. Chem. Soc. *2012*, 134, *1181–1191.*
25) *C. Hoch, A. Simon,* Angew. Chem. *2012*, 124, *3316–3319.*
26) *S. Zimmermann, I. Pantenburg, G. Meyer,* Crystals *2012,* 2, *704–709.*
27) *A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans,* Angew. Chem. *2011,* 123, *12305–12308.*
28) *H. Kohlmann, E. Talik, T. C. Hansen,* J. Solid State Chem. *2012,* 187, *244–248.*
29) *Y. Zhou, E. Antonova, Y. Lin, J.-D. Grunwaldt, W. Bensch, G. R. Patzke,* Eur. J. Inorg. Chem. *2012, 783–789.*
30) *E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb,* Angew. Chem. *2012*, 124, *7148–7152.*
31) *D. Hirsemann, S. Shylesh, R. A. De Souza, B. Diar-Bakerly, B. Biersack, D. N. Mueller, M. Martin, R. Schobert, J. Breu,* Angew. Chem. *2012*, 124, *1376–1380.*
32) *K. Gedrich, M. Heitbaum, A. Notzon, I. Senkovska, R. Fröhlich, J. Getzschmann, U. Mueller, F. Glorius, S. Kaskel,* Chem. European J. *2011,* 17, *2099–2106.*
33) *P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum,* J. Mater. Chem. *2012,* 22, *10179–10187.*
34) *A. S. Dorcheh, D. Denysenko, D. Volkmer, W. Donner, M. Hirscher,* Microporous Mesoporous Mater. *2012,* 162, *64–68.*
35) *M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba,* RSC Advances *2012,* 2, *4382–4396.*
36) *F. M. Hinterholzinger, A. Ranft, J. M. Feckl, B. Rühle, T. Bein, B. V. Lotsch,* J. Mater. Chem. *2012,* 22, *10356–10362.*
37) *Q. Zhao, P. Zhang, M. Antonietti, J. Yuan,* J. Am. Chem. Soc. *2012, 134, 11852–11855.*
38) *R. Glaum, C. Welker-Nieuwoudt, C.-K. Dobner, M. Eichelbaum, F. Gruchow, C. Heine, A. Karpov, R. Kniep, F. Rosowski, R. Schlögl, S. A. Schunk, S. Titlbach, A. Trunschke,* Chem. Ing. Technik *2012,* 84, *1766–1779.*
39) *M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, R. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin,* Nat. Mater. *2012,* 11, *690–693.*
40) *X. Lu, L. Zhao, X. He, R. Xiao, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, X. Duan, L. Chen, J. Maier, Y. Ikuhara,* Adv. Mater. *2012,* 24, *3233–3238.*
41) *X.-J. Wang, F. Krumeich, M. Wörle, R. Nesper, L. Jantsky, H. Fjellvåg,* Chem. Eur. J. *2012,* 18, *5970–5978.*
42) *M. Mecklenburg, A. Schuchardt, Y. K. Mishra, S. Kaps, R. Adelung, A. Lotnyk, L. Kienle, K. Schulte,* Adv. Mater. *2012,* 24, *3486–3490.*
43) *H. Buschmann, J. Doelle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2011,* 13, *19378–19392.*
44) *Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. A. Bruce,* Science *2012,* 337, *563–566.*
45) *M. A. Reddy, M. Fichtner,* J. Mater. Chem. *2011,* 21, *17059–17062.*
46) *N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba,* Nat. Mater. *2012,* 11, *512–517.*
47) *P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vracar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm,* Nat. Mater. *2012, doi: 10.1038/nmat3486.*
48) *T. Placke, P. Bieker, S. F. Lux, O. Fromm, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter,* Z. Phys. Chem. *2012,* 226, *391–407.*
49) *J. P. Neidhardt, D. N. Fronczek, T. Jahnke, T. Danner, B. Horstmann, W. G. Bessler,* J. Electrochem. Soc. *2012,* 159, *A1528-A1542.*

Philipp Adelhelm, Jahrgang 1978, ist seit Ende 2009 Nachwuchsgruppenleiter im Bereich Energiespeichermaterialien am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen (AG Jürgen Janek). Er ist studierter Werkstoffwissenschaftler (Universität Stuttgart) und promovierte in Potsdam am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung bei Markus Antonietti. Im Anschluss arbeitete er für zwei Jahre als Postdoc an der Universität Utrecht. Im Fokus seiner aktuellen Forschungsarbeiten steht die Entwicklung neuer, natriumbasierter Batteriesysteme.
Philipp.Adelhelm@uni-giessen.de

Marc Armbrüster, Jahrgang 1975, leitet seit Januar 2009 die Aktivitäten zu katalytischen Eigenschaften intermetallischer Verbindungen am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden (MPI CPfS). Er studierte Chemie an der LMU München sowie der Universität Marburg und wechselte im Jahr 2001 zur Promotion in die Arbeitsgruppe von Juri Grin (MPI CPfS). Nach Postdoc-Aufenthalten am Fritz-Haber-Institut sowie an der University of Cambridge kehrte er an das MPI CPfS zurück und arbeitet derzeit an seiner Habilitation.
marc.armbruester@cpfs.mpg.de

Florian Kraus, Jahrgang 1977, ist Privatdozent an der TU München, wo er sich mit den Reaktionen von Fluor, Fluoriden, Halogeniden und flüssigem Ammoniak beschäftigt. Er studierte Chemie an den Universitäten Regensburg und San Diego und promovierte 2005 in den Arbeitsgruppen von Barbara Albert und Nikolaus Korber. Im Jahre 2006 wechselte er zu Thomas Fässler an die TU München, wo er sich 2011 habilitierte. florian.kraus@tum.de