

Sanfte Festkörperchemie

Matthias F. Groh, Martin Heise, Martin Kaiser, Michael Ruck

Festkörperchemische Synthesen umfassen nicht ausschließlich Reaktionen bei hohen Temperaturen.

Niedertemperatursynthesen erschließen neue Stoffsysteme und optimieren die Darstellung bekannter Verbindungen in Hinblick auf Reinheit, Ausbeute und Energieeffizienz.

◆ Festkörperchemiker stehen im Ruf, eine eigene Auffassung des Begriffs „erhöhte Temperatur“ zu vertreten, da sie routinemäßig Reaktionen bei bis zu 1000 °C oder auch noch darüber durchführen. Somit wundert es nicht, dass viele Chemiker der anderen Fachbereiche an „Steine backen“ denken, wenn sie sich die Synthesemethoden der Festkörperchemie vorstellen.

In den letzten Jahrzehnten hat sich jedoch das Methodenspektrum gravierend erweitert, wobei besonders Reaktionen bei niedriger Temperatur an Bedeutung gewannen.

Klassischerweise – und auch häufig in industriellen Prozessen – werden anorganische Feststoffe wie Keramiken oder Legierungen bei Temperaturen von bis zu 2000 °C über Stunden und Tage hergestellt. Die Suche nach neuen Materialien schränkt dies allerdings erheblich ein, da Hochtemperaturprozesse fast ausschließlich die bei hoher Temperatur thermodynamisch stabilen Phasen zugänglich machen.

Während des Abkühlens entstehen oft unerwünschte Nebenphasen, die sich kaum abtrennen lassen. Nahezu unmöglich sind in der Regel Mikro- oder Nanostrukturierung sowie eine etwaige Steuerung der Morphologie. Dabei können gerade diese Aspekte entscheidend für die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Verbindung sein. Zudem sind kritische Fragen zur Energieeffizienz solcher Hochtemperaturmethoden berechtigt.

Auf der Suche nach Alternativen bei niedrigen Temperaturen wurde eine Reihe von Synthesemethoden entwickelt, wiederentdeckt oder aus anderen Bereichen der Chemie adaptiert.

Fällungsreaktionen, insbesondere aus wässriger Lösung, wendet die anorganische Chemie seit jeher an. Der Sol-Gel-Prozess ist lange bekannt und kombiniert Nieder- und Hochtemperatursynthesen, da zu meist ein Kalzinierungsschritt bei hoher Temperatur erforderlich ist. In den letzten Jahren ließ sich in einigen Fällen dieser Kalzinierungsschritt substituieren. So erhielten Badilescu et al. nanokristalline Dünnschichten von Anatas durch Kombination aus Tauchbeschichtung und Sol-Gel-Synthese.¹⁾ Ausgehend von organischen Präkursoren und Hilfsstoffen bildet sich ein TiO_2 -Sol, das auf ein Substrat aufgebracht wird. Der temperaturintensivste Aufarbeitungsschritt ist die anschließende Behandlung mit kochendem Wasser, sodass auch temperaturemp-

findliche Substrate verwendet werden können.

Solvens benötigt

◆ Im Gegensatz zur klassischen Festkörperreaktion verbindet alle sanften Methoden der Einsatz eines Solvens, seien es Wasser bei Fällungsreaktionen, organische Lösungsmittel in Solvothermalsynthesen oder ionische Flüssigkeiten und niedrigschmelzende Salze als Flussmittel. Auch unkonventionelle Lösungsmittel wie flüssiger Ammoniak ($T < -33^\circ\text{C}$) oder flüssiges Schwefeldioxid ($T < -10^\circ\text{C}$) kommen zum Einsatz.

Gerade die ionischen Flüssigkeiten haben ein noch weitgehend unerforschtes Potenzial für die anorganische Material- und Festkörperchemie bei oder nahe der Raumtemperatur.

Ionische Flüssigkeiten bezeichnen Salzschnmelzen, deren Schmelzpunkte unter 100 °C liegen.²⁾ Vor allem in der organischen Synthesechemie und der Elektrochemie werden sie bereits vielfältig eingesetzt. Sie vereinen nützliche Eigenschaften von klassischen Salzschnmelzen und molekularen Lösungsmitteln, denn sie zeichnen sich aus durch breite Flüssigkeitsbereiche, vernachlässigbare Dampfdrücke, große elektrochemische Spannungsfenster und somit durch beachtliche chemische Stabilität. Durch Kombination aus einer breiten Palette von Kationen und An-

◆ QUERGELESEN

- » Mit modernen Niedertemperatursynthesen kann die Festkörperchemie bekannte oder auf klassischem Weg unerreichbare Materialien elegant darstellen.
- » Die geringen Synthesetemperaturen machen metastabile Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften zugänglich.
- » Niedertemperatursynthesen sparen Energie und sind somit nachhaltiger.

ionen lassen sich ihre physikalischen (z.B. Leitfähigkeit, Diffusionsgeschwindigkeit) und chemischen Eigenschaften (z.B. Polarität, Azidität) gezielt beeinflussen.

In den letzten Jahren wurden auch anorganische und organisch-anorganische Hybridmaterialien, darunter metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs), in ionischen Flüssigkeiten hergestellt. Morris prägte für diese Synthesen – in Anlehnung an die solvothermalen Methoden – den Begriff „ionothermal“. Die hervorragenden Steuerungsmöglichkeiten in der Synthese bewies beispielsweise die Darstellung eines homochiralen MOFs aus achiralen Ausgangsstoffen in einer ionischen Flüssigkeit mit einem chiralen Anion – mit dem enantiomeren Anion kehrt sich die Chiralität des MOFs um.³⁾

Lewis-saure ionische Flüssigkeiten eignen sich aufgrund ihrer Redoxstabilität zudem gut für die Synthese von niedervalenten Verbindungen. So ließen sich viele bekannte Cluster- und Polykationenverbindungen des Tellurs und Bismuts in einfachster Weise darstellen – bei deutlich niedrigeren Temperaturen (zum Teil bei Raumtemperatur) und viel schneller als in den zuvor bekannten Festkörperreaktionen, vor allem aber in guter Ausbeute und phasenreiner Form.

Darüber hinaus sind neue Verbindungen mit zum Teil ungewöhnlichen Eigenschaften zugänglich. So gelang unserer Arbeitsgruppe beispielsweise ein ein-

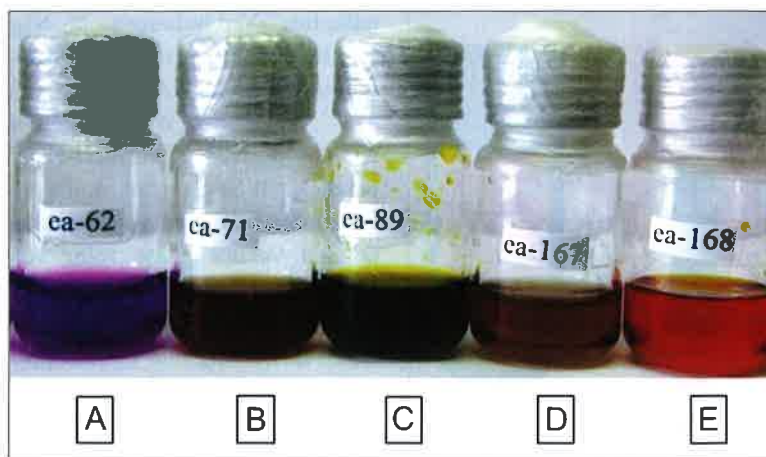


Abb. 1. Tellur- (A, D, E), bismut- (B, D, E) und wolframhaltige Lösungen (C) in der Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid/ AlCl_3 .

mensionaler Supraleiter auf Basis von partiell reduzierten, ekliptisch gestapelten Tellur-Vierringen. Die einstufige Reaktion erfolgt in ionischer Flüssigkeit bei Raumtemperatur direkt aus den Elementen und Elementhalogeniden. Sie ist nach wenigen Stunden abgeschlossen. Die bemerkenswerte elektrische Leitfähigkeit der Phase erreichen alternative Herstellungsmethoden über chemischen Gasphasentransport nicht.⁴⁾

Die hervorragende Löslichkeit von metallreichen Spezies in ionischen Flüssigkeiten (Abbildung 1) ermöglicht es auch, Fragmente komplex strukturierter Feststoffe als Quelle für neue Verbindungen zu nutzen: Aus der Hochtemperaturverbindung $\text{Bi}_{24}\text{Ru}_3\text{Br}_{20}$ wurde eine dreiundzwanzigatomige Einheit durch eine ionische Flüssigkeit mobilisiert und anschließend in modifizierter Form rekristallisiert. Perspektivisch lassen sich auf diesem

Weg also Hochtemperatur-Struktur-motive mit temperaturlabilen Gruppen in neuen Verbindungen kombinieren.⁵⁾ Sogar metastabile Elementmodifikationen werden zugänglich: Mit einer mild-oxidativen ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel und Reaktionspartner synthetisierten Grin et al. aus der Zintl-Phase Na_4Ge_9 ein neues Germaniumallotrop, eine ungefüllte Gerüstverbindung des Clathrat-II-Typs.⁶⁾

Modifikation fester Stoffe

◆ Sanfte Bedingungen eignen sich auch zur Modifikation fester Stoffe bei heterogenen Reaktionen. In solchen topochemischen Reaktionen bleiben die äußere Kristallgestalt sowie bestimmte Teilstrukturen des Ausgangsmaterials erhalten, während sich die chemische Zusammensetzung ändert.

Das Prinzip ist aus (De-)Interkationsreaktionen bekannt und

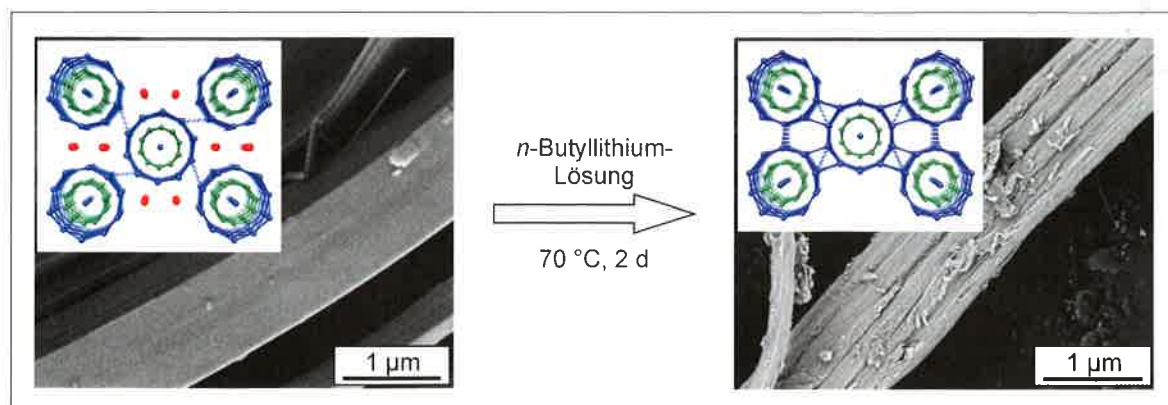


Abb. 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Strukturen von Kristallen vor und nach der reduktiven Pseudomorphose von $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ (links) zu $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ (rechts). Bi: blau; Ni: grün; I: rot.

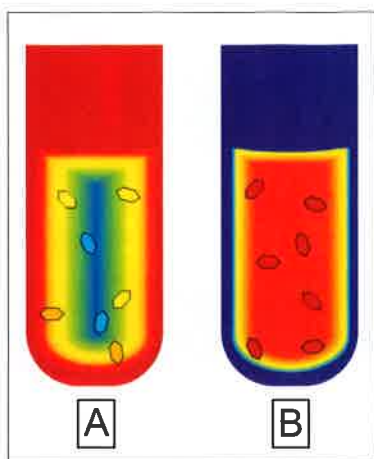


Abb. 3. Temperaturprofile einer Lösung mit Metallpartikeln in einem Glasgefäß bei konventioneller Heizung (A) und Mikrowellenheizung (B). Blau: kältere Regionen, rot: wärmere Regionen.

wird auch in der Natur in zum Teil viel radikalerer Form bei Pseudomorphosen praktiziert. Der besondere Reiz liegt darin, dass so metastabile Verbindungen synthetisierbar sind, die in Hochtemperaturprozessen unzugänglich bleiben. Zugleich ist die Struktur des neuen Materials – als Neuordnung der verbliebenen Teilstrukturen – weitgehend vorhersagbar. So extrahierten wir aus Kristallen metallreicher Subiodide wie $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ oder $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ durch sanfte Reduktion mit *n*-Butyllithium-Lösung die Iodidionen und erhielten die metastabilen interme-

tallischen Verbindungen $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}$ mit einzigartigen, komplexen Strukturen (Abbildung 2, S. 27).⁷⁾ Auf gleichem Weg generierten wir aus $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ amorphe Bündel paralleler Bi_3Ni -Nanofasern, die außergewöhnliche und von der kristallinen Volumenphase völlig verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, beispielsweise liegen hier Supraleitung und Ferromagnetismus nebeneinander vor.

Der Ausbau von Natriumkationen aus dem Supraleiter $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ – kürzlich vorgestellt von Johrendt et al. – verläuft ebenfalls in einer heterogenen Reaktion, jedoch unter oxidativen Bedingungen.⁸⁾

Mikrowellenheizung

◆ Polare Lösungsmittel oder ionische Flüssigkeiten erlauben neben niedrigeren Reaktionstemperaturen auch alternative Heizmethoden – insbesondere das Heizen mit Mikrowellen. Das konventionelle Erhitzen mit Ölbad, Heizhaube oder Ofen, bei dem sowohl Wärmeverlust an Grenzflächen als auch eine langsame Wärmediffusion stattfinden, erfordert häufig viel Energie und dauert lange. Hingegen ermöglicht Mikrowellenstrahlung eine direkte, schnelle und effektive Erwärmung. In Umkehrung des Temperaturgradienten bei der konventionellen Heizung erwärmt sich in der Mikrowelle das Medium homogen, während die Gefäßwandung der kälteste Ort im System bleibt (Abbildung 3).

In der organischen Chemie etablierte sich die kontrollierte Mikrowellenheizung in den letzten Jahrzehnten als nützliche Methode, um Syntheszeiten zu verringern und um Ausbeuten zu erhöhen.⁹⁾ Mittlerweile hat sich auch in der anorganischen Chemie ein breites Anwendungsspektrum entwickelt. Hier waren die Synthesen von Metall-, Metalloxyd-, Metallchalkogenid- und Metallphosphat-Nanopartikeln besonders erfolgreich.¹⁰⁾

Für die mikrowellenunterstützte Herstellung metallischer Partikel eignet sich die Kombination mit dem Polyol-Prozess von Figlarz et al. Un-

ter im Vergleich mit metallurgischen Prozessen sehr milden Bedingungen, nämlich bei Temperaturen von weniger als 300°C , entstehen innerhalb weniger Minuten bis Stunden mikro-, submikro- und nanoskalige Partikel verschiedener Haupt- und Nebengruppenmetalle.¹¹⁾

Als Ausgangsverbindung dienen in dieser Methode Metallsalze, -hydroxide oder -oxide, die in einem Polyol (Mono-, Di- oder Tetraethylenglykol) gelöst oder suspendiert werden. Bei Erwärmung des Reaktionsgemischs dient das eingesetzte Polyol sowohl als Lösungs- als auch als Reduktionsmittel. Das Reduktionspotenzial des Polyols lässt sich über die Temperatur steuern, so dass mit steigender Temperatur auch unedlere Metalle reduziert werden. Da die gebildeten metallischen Kristallkeime gut an die Mikrowellenstrahlung ankoppeln – man denke an den Funkenschlag des Goldrands eines Tellers in der Haushaltsmikrowelle – kann man davon ausgehen, dass die Keime die heißesten Orte im Reaktionsgefäß sind (Abbildung 3). Dies sind exzellente Voraussetzungen für ein gutes Kristallwachstum. Zumeist weisen die metallischen Kristallpulver aus dem mikrowellenunterstützten Polyolprozess recht schmale Partikelgrößenverteilungen auf und bestehen aus unverwachsenen Einzelkristallen mit wohl ausgeformten Flächen. Mit intermetallischen Verbindungen gelingen phasenreine Synthesen thermodynamisch stabiler Phasen. Dass nicht aus einer Hochtemperaturschmelze kristallisiert wird, vermeidet elegant auch im Fall einer inkongruent schmelzenden Verbindung die üblicherweise auftretenden Nebenprodukte.

Das besondere Potenzial der Methode wurde zur Synthese von Verbindungen zwischen Bismut und Iridium genutzt. Diese sind bislang kaum untersucht, weil bei 2466°C , dem Schmelzpunkt von Iridium, Bismut bereits gasförmig vorliegt (Siedepunkt: 1560°C). Als zusätzliche Schwierigkeit für klassische Hochtemperatursynthesen kommt noch die niedrige Löslichkeit von

GDCh-Kurs
 Grundlagen der Anorganischen
 und Allgemeinen Chemie für Mitarbeiter
 aus Produktion und Technik (948/13)
 12. – 15. März 2013, Bad Dürkheim
 Leitung: OStR Rüdiger Hocker
Highlights:
 Verständnis für chemische Zusammenhänge
 Eindrucksvolle Experimente
 Großtechnische Produktionsverfahren
 Chemie und Umwelt
 Ohne größere chemische Vorkenntnisse
Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

nur 3 Atom-% Iridium in einer Bismutschmelze bei 1200°C hinzu. In einem mikrowellengestützten Polyol-Prozess lassen sich dagegen Bi_2Ir und Bi_3Ir bei lediglich 240°C innerhalb von 30 Minuten phasenrein darstellen.^{7a)}

Da intermetallische Phasen wirksame Katalysatoren sein können, ist die Feinteiligkeit der Produkte aus der Mikrowelle durchaus von Vorteil. So erwies sich auf diesem Weg synthetisiertes BiRh als überragender Katalysator für die Semihydrierung von Acetylen zu Ethylen. Ein Grund dafür liegt in der speziellen Morphologie der Kristallite.^{1,2)}

Ausblick

♦ Die meisten der vorgestellten Methoden stehen noch am Anfang ihrer Nutzung. Die sanfte Festkörperchemie wird zur Entdeckung weiterer aufregender Verbindungen führen. Möglicherweise lassen sich hieraus auch Industrieprozesse ableiten, um durch geringeren Energie- und Zeitaufwand eine höhere Effizienz und Nachhaltigkeit zu erreichen.

Literatur

- 1) Y. Djaoued, S. Badilescu, P. V. Ashrit, D. Bersani, P. P. Lottici, R. Brüning, J. Sol-Gel Sci, Technol, 2002, 24, 247–254.
- 2) P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 3) Z. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 4880–4881.
- 4) 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.
- 5) M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, Chem. Eur. J., 2012, 10886–10891.
- 6) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, Nature 2006, 443, 320–323.
- 7) a) M. Kaiser, A. Isaeva, M. Ruck, Angew. Chem., 2011, 123, 6302–6304; b) M. Kaiser, A. Isaeva, R. Skrotzki, U. Schwarz, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem., 2011, 637, 2026–2032; c) T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitzer, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, Phys. Rev. B 2011, 83, 140501.
- 8) G. M. Friederichs, I. Schellenberg, R. Pöttgen, V. Duppe, L. Kienle, J. S. auf der Günne, D. Johrendt, Inorg. Chem., 2012, 51, 8161–8167.
- 9) C. O. Kappe, Angew. Chem., 2004, 116, 6408–6443.
- 10) I. Bilecka, M. Niederberger, Nanoscale 2010, 2, 1358–1374.
- 11) M. Figlarz, F. Fievet, J. P. Lagier, U.S. Patent 4539041, 1985.
- 12) D. Köhler, M. Heise, A. I. Baranov, Y. Luo, D. Geiger, M. Ruck, M. Armbrüster, Chem. Mater. 2012, 24, 1639–1644.

Michael Ruck, Jahrgang

1963, ist Professor für anorganische Chemie an der TU Dresden. Seine Forschungsinteressen liegen in der Festkörperchemie, insbesondere bei niedervalenten Verbindungen, Clustern sowie ein- und zweidimensionalen Metallen.

Michael.Ruck@chemie.tu-dresden.de



Matthias F. Groh, Jahrgang

1988, promoviert seit 2011 nach Abschluss seines Chemiestudiums an der TU Dresden zur Synthese metallreicher Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten.



Martin Heise, Jahrgang

1987, schloss das Studium der Chemie 2011 ab und arbeitet seitdem als Doktorand im Arbeitskreis von Michael Ruck zu mikrowellenunterstützten Synthesen intermetallischer Verbindungen.



Martin Kaiser, Jahrgang

1984, absolvierte das Chemiestudium an der TU Dresden von 2005 bis 2010 und promoviert derzeit mit der Niedertemperaturtransformation subvalenter Bismuthalogenide.



UNVERZICHTBARE
BAUSTEINE
KARRIERE

Workshops Information
Konzepte Kolloquien Netzwerk

Beratung Perspektiven Wissen Impulse Beratung
Tagungen Konzepte International Karriereservice
Kurse Diskussion Beratung Fortbildung Jobbörse
Workshops Kurse Fortbildung Forschung Kolloquien
Netzwerk Tagungen Beratung Informationen Konzepte
Fortbildung Jobbörse Kurse Wissen
Diskussion Karriereservice

GDCh
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main

Telefon: 069 7917-0
Fax: 069 7917-232
E-mail: gdch@gdch.de