

# Festkörperchemie 2017

*Die deutsche Festkörperchemie zeigte sich auch im Jahr 2017 als vielseitige und impulsgebende Wissenschaft, in der in einem zunehmend interdisziplinären und gut vernetzten Umfeld neue Strukturen, Verbindungen und Materialien mit interessanten Eigenschaften untersucht wurden.*

Der Trendbericht 2017 der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung bündelt die Vielseitigkeit der Ergebnisse und stellt anhand einiger ausgewählter Beispiele unterschiedlicher Arbeitsgruppen die breite und exzellente Aufstellung der Fachgruppe vor. Dieser Bericht hebt Neuerungen in der Synthese-, sowie Strukturchemie hervor und beleuchtet neue Erkenntnisse zu den Eigenschaften und Anwendungen solcher Materialien. Der interdisziplinäre Charakter der Festkörperchemie spiegelt sich vor allem in der Vielzahl an Kooperationen zwischen Experiment und Theorie, sowie Synthese und Analyse wieder. Der Blick über den Tellerrand hinaus erlaubt die effiziente Bearbeitung von komplexen Fragestellungen, was auch in den hier zitierten Forschungsarbeiten deutlich wird.

## Von Druck, Temperatur und Giftigkeit

Im letzten Jahr wurde unter Hochdruck der komplette synthesesrelevante Parameterraum ausgenutzt, um neue interessante und überraschende (Festkörper-) Strukturen darzustellen und zu analysieren, wobei oftmals die Synergie aus Experiment und Theorie ausgenutzt wurde, wie nachfolgendes Beispiel zeigt. In einer gemeinsamen Anstrengung konnten die Gruppen von Koch-Müller und Lerch eine diamagnetische MoO<sub>2</sub>- Phase bei 18 GPa und 1073 K extrahieren.<sup>(1)</sup> Das neue Hochdruckpolymorph der Molybdän/Sauerstoff-Familie realisiert eine schichtartige Stapelung entlang der kristallographischen c-Achse (Abb. 1).

Einen Zugang zu wellenförmigen Schichtstrukturen des Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> fanden die Arbeitsgruppen Huppertz, Janka, Benndorf, Pielnhöfer, Wehrich, Johrendt, Pöttgen und Eckert. Die Darstellung dieser Substanz erfolgte durch eine Hochdruck-/Hochtemperatursynthese bei 12,3 GPa/1300 °C, wobei die [Mo<sub>4</sub>]<sup>12+</sup> Metallcluster in die Borat-Zwischenschichten eingelagert werden (Abb. 2).<sup>(2)</sup>

Druckabhängigkeiten werden auch von den Gruppen Pfitzner und Wehrich untersucht. In ihrer Arbeit über Chalkogenmetallate beschreiben sie die temperatur- und druckinduzierten Phasenübergänge für monoklines CsGaS<sub>2</sub>.<sup>(3)</sup> Das farblose Niedertemperaturpolymorph kristallisiert in der TlGaSe<sub>2</sub> Struktur und bildet anionische  $\infty^2[\text{Ga}_4\text{S}_8^{4-}]$ - Schichten aus. Bei Temperaturen über 600 °C tritt ein irreversibler Phasenübergang zum roten Hochtemperaturpolymorph auf, welches in der KFeS<sub>2</sub>-Struktur kristallisiert und dabei anionische  $\infty^1[\text{GaS}_2^-]$ - Schichten ausbildet, die durch Cs<sup>+</sup>- Kationen getrennt sind (Abb. 3). Interessanterweise ist eine Druckerhöhung auf über 5 GPa bei 500 °C notwendig, um die Hochtemperatur- in die Niedertemperaturphase umzuwandeln.

Die angesprochenen Hochdruck-/Hochtemperatur-Synthesetechniken mit starkem Fokus auf Schichtstrukturen erlaubten es auch der Gruppe Grin die neue binäre, metastabile und supraleitende (T<sub>c</sub><1,3 K) Verbindung des *hp*-CuBi herzustellen. Die zweidimensionalen

(2D) sandwichartigen Bi-Cu-Bi-Schichtpakete mit 4-Zentrenbindungen Bi-Cu-Cu-Cu werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare am Bismut zu einem 3D-Festkörper verkittet (Abb. 4).<sup>(4)</sup>

In die vorherrschende Druckthematik passen auch die Arbeiten der Gruppe Niewa. Diese Herangehensweise ermöglichte es ihnen, neuen Polymorphe der Eisennitride zu ergründen.<sup>(5)</sup> Die Forscher fanden bei Temperaturen von 1300 K und Drücken über 10 GPa eine neue metastabile NiAs-artige ferromagnetische Hochdruckmodifikation von FeN.

Auf ihrem Weg das Unbekannte zu ergründen folgten manche Forscher auch dem Credo Paracellus „Allein die Dosis macht das Gift“. So gelang es der Arbeitsgruppe Kraus durch die Umsetzung von  $\beta$ -Uranpentafluorid mit flüssigem, wasserfreiem Cyanwasserstoff ein 1D-Koordinationspolymer  $UF_5(HCN)_2$  (Abb. 5) zu erhalten.<sup>(6)</sup>

Ebenfalls um Fluoride drehte sich der Beitrag der Gruppe um Schmedt auf der Günne. Mit Hilfe des  $^{19}F$ -NMR-Signals wiesen die Forscher nach, dass nach Bestrahlung von natürlichem Villiaumit (NaF), sowie in synthetischen LiF-Kristallen molekulares Fluor eingeschlossen ist.<sup>(7)</sup>

### **Faszination komplexe Anionen**

Das Kuriositätenkabinett der deutschen Festkörperchemie brachte auch noch nie dagewesene Anionen zum Vorschein, die sich dem Experiment lange entzogen hatten.<sup>(8)</sup> Die Zusammenarbeit von Höhn und Ruck ermöglichte die Synthese des Acetonitriltriide-Anions ( $CCN^3-$ ). Die Einfachheit liegt im System. Ausgehend von simplen molekularen und elementaren Vorstufen war es den Autoren möglich, das Acetonitriltriide-Anion innerhalb der Zwischenschichten eines Nitridometallates zu stabilisieren (Abb. 6).

Der Trend geht zu Nitridometallaten. So berichten auch die Gruppe Hoch von einem neuen *tetracatena*-Nitridometallat-Anion  $[Ta_4N_{13}]^{19-}$  als essentieller Baustein des Nitridometallatoxids  $Sr_{14}[Ta_4N_{13}][TaN_4]O$  mit NaCl-Struktur-Topologie.<sup>(9)</sup> Um Anionen, allerdings aus der Klasse der Sulfate, drehte sich die Forschung der Gruppe Wickleder. In ihrer Arbeit fokussierten sich die Forscher auf die Herstellung farbloser und extrem feuchtigkeitsempfindlicher  $A_2[S_5O_{16}]$  ( $A = Li, Na, Cs, Ag$ ) Verbindungen. Diese wurden durch Umsetzung von Sulfatsalzen  $A_2[SO_4]$  mit reinem  $SO_3$  erhalten.<sup>(10)</sup>

### **Zintl-Erben**

Die Hydrierung von Zintl-Phasen ist ein vielversprechender, aber kaum erforschter Syntheseweg zu neuen Wasserstoffspeichermaterialien. Die Gruppe Kohlmann erweitert diesen Ansatz und berichtet über neue Hauptgruppenelement-Wasserstoff-Struktureinheiten, genauer über die Hydride von SrSi, BaSi und BaGe (Abb. 7).<sup>(11)</sup> Die Kristallstrukturen der erhaltenen Hydride  $SrSiH_{5/3-x}$ ,  $BaSiH_{5/3-x}$  und  $BaGeH_{5/3-x}$  zeigen eine sechsfache Überstruktur im Vergleich zur Mutter-Zintl-Phase.

Auch die Gruppe Fässler befasste sich mit der Synthese und Charakterisierung von Zintl-Anionen. Das hergestellte luft- und wasserempfindliche  $(SnBi_3)^{5-}$ -Anion (Abb. 8) ist isostrukturell und isoelektronisch zum Carbonatanion und bildet sich über die Reaktion tiefgefärbter ammoniakalischer Lösungen der Bismutid- und Stannidpolyanionen in Form von zum Beispiel  $K_5(SnBi_3) \cdot 9NH_3$ .<sup>(12)</sup>

Weitere Bi-haltige Zintl ( $\text{Ge}_4\text{Bi}_{14}$ )<sup>4-</sup>-Anionen mit bislang unbekannter Topologie (Abb. 9), wie zum Beispiel das dunkelrote  $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})$ , wurden in der Arbeitsgruppe Dehnen durch Extraktion des Feststoffs „K<sub>2</sub>GeBi“ mit Ethylendiamin in Gegenwart von „crypt-222“ gefunden.<sup>(13)</sup> Das vierfach negativ geladene  $[\text{Ge}_4\text{Bi}_{14}]^{4-}$  lässt sich im Sinne des Zintl-Klemm-Konzepts verstehen, wobei die dreifach-gebundenen Atome Ge<sub>2</sub> und Ge<sub>2'</sub> und die zweifach gebundenen Atome Bi<sub>7</sub> und Bi<sub>7'</sub> formal einfach negativ geladen sind.

### **Neue Materialien für mehr Effizienz**

Unter diesem Motto kann man zum Beispiel die Arbeit der Gruppen Senker und Breu zusammenfassen. Die Arbeit, die aus einer japanisch-deutschen Kooperative entstand, zeigt einen neuen Schritt zu energieeffizienter Gastrennung mittels mikroporöser Festkörper auf.<sup>(14)</sup> In ihrer Arbeit berichten die Wissenschaftler, dass es Ihnen mit Schichtsilicaten, die mit einem organischen Säulenmaterial in den Zwischenschichten ausgestattet wurden, gelang, die Rotation des organischen Pfeilers mit Hilfe von CO<sub>2</sub> einzufrieren und somit das Porenvolumen ohne Volumenexpansion nachweislich zu vergrößern (Abb. 10).

Die Suche nach stabileren und effizienteren Tandemsolarzellen nahm die Gruppe Hillebrecht auf.<sup>(15)</sup> Dabei fokussierten sie sich auf anorganisch-organische Guanidinioid-Perowskit Hybridmaterialien des Typs A<sub>2</sub>MI<sub>4</sub> (A=Guanidin, M=Sn, Pb). Die schichtartigen Materialien zeigen drei thermisch induzierte Phasenübergänge, die sich auch durch ihre jeweilige Verkipfung der MI<sub>6</sub>- Oktaeder unterscheiden.

Auch für die oxidative Wasserspaltung könnte es bald effizientere Kandidaten geben, wie die Arbeiten der Gruppe Nilges zeigen.<sup>(16)</sup> In ihrer hydrothermal hergestellten, metastabilen Verbindung Co<sub>11</sub>Li[(OH)<sub>5</sub>O][(PO<sub>3</sub>OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] besitzt das Li<sup>+</sup>-Kation ladungs- und strukturstabilisierende Eigenschaften, welche die Ausbildung von gemischtvalenten Cobalt-(II,III)-Zentren innerhalb der Verbindung ermöglicht.

Mit Blick auf die Herstellung effizienterer heterogener Katalysatoren untersuchte die Gruppe Lunkenbein die lokalen Abweichungen von der Idealstruktur von orthorhombischen (Mo,V)O<sub>x</sub>. Mit Hilfe hochauflösender Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) bestimmten sie eine Defektdichte von 3,3%.<sup>(17)</sup> Die Forscher fanden innerhalb dieses Oxides Baueinheiten, die sich von der idealen Struktur vor allem in ihrem Verknüpfungsmuster unterscheiden. Die gefundenen Defekte können lokal in der Volumenphase, sowie an der Oberfläche auftreten oder ausgedehnte Strukturen ausbilden (Abb. 11).

### **Heterogene Katalyse, Batterien, Ionenleitung – neue Materialien für die Energiewende**

Neben klassischer Festkörperdisziplinen wurden auch wertvolle Beiträge zur Energiewende veröffentlicht. Der Fokus liegt im Bereich der heterogenen Katalyse, Ionenleitung und Batterien. So untersuchte zum Beispiel eine Forschungsinitiative um Armbrüster das CO Adsorptionsverhalten an GaPd-Legierungen mittels quantenchemischer Berechnungen.<sup>(18)</sup> Mit Hilfe ihres theoretischen Ansatzes, der auf einen Indikator zur Lokalisierbarkeit der Elektronen beruht, fanden sie heraus, dass CO vornehmlich an Pd adsorbiert, wohingegen keine CO-Ga Wechselwirkung beobachtet wurde. Für ein tiefergehendes Verständnis zum Promotionseinfluss in der Ammoniaksynthese und -zersetzung untersuchte die Gruppe

Behrens den Einfluss trivalenter Kationen auf Struktur- und Reduktionsverhalten.<sup>(19)</sup> Auf Basis von mesoporösem Magnesioferrit fanden die Forscher nicht nur, dass  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  das Reduktionsverhalten verändern, sondern dass vor allem  $\text{Ga}^{3+}$  die Reaktionsrate in der Ammoniakzersetzung erhöht, was durch die Ausbildung einer  $(\text{Fe,Ga})\text{Fe}_3\text{N}$  Phase erklärt wurde. Letztere ist aber ungeeignet für die Ammoniaksynthese.

Eher unkonventionelle Katalysatoren benutzte die Gruppe Albert.<sup>(20)</sup> Es gelang phasenreine nanopartikuläre  $\text{Ni}_7\text{B}_3$ - und  $\text{Co}_2\text{B}$ - Katalysatoren für die Flüssigphasenhydrierung von Citral herzustellen. Ihre Studien zeigen, dass die erste Substanz selektiv für die  $\text{C}=\text{C}$ - Doppelbindung ist, wohingegen letztere die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung hydriert. Weidenthaler und Tüysüz stellten durch Nanocasting mesoporöses Nickelcobaltoxid her.<sup>(21)</sup> Das neue Material ist sehr stabil und in der elektrokatalytischen Sauerstofffreisetzung aktiver als der bisherige Standard, was auf die Ausbildung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Oberflächen unter Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein könnte, welche zusätzlich Fe Verunreinigungen des Elektrolyten aufnehmen könnten.

Neben thermischer und Flüssigphasenkatalyse war auch die Photokatalyse ein wesentlicher Bestandteil des Forschungsbestrebens der Festkörperchemie. Es wart Licht und daraus Wasserstoff. Unter diesem Motto untersuchte die Gruppe Marschall die photokatalytische Wasserstoffbildung an  $\text{CsTaWO}_6$ <sup>(22)</sup> und fanden eine ideale Partikelgröße von 13 nm für die  $\text{H}_2$ -Freisetzung. Photokatalytisches Interesse zeigte auch die Gruppen Murshed und Gesing. In ihrer Arbeit korrelierten die Forscher strukturelle und spektroskopische Eigenschaften des Photokatalysators  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .<sup>(23)</sup> Der beschriebene komplementäre Charakterisierungsansatz erlaubte eine Erstellung von Struktur-Eigenschaftskorrelationen. Hierbei wurde kein signifikanter Unterschied in der Bandlücke von polykristallinen und nanokristallinen  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  gefunden, wohingegen eine größere Bandlücke für  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Quantenpunkten ausgemacht wurde. Die Forscher erklärten ihre Beobachtung durch das vergrößerte Oberflächen-/Volumenverhältnis und geometrischen Verzerrungen in den  $\text{BiO}_x$ - und  $\text{WO}_6$ -Polyedern. Dass auch im Dunkeln gut Munkeln ist, zeigt die Arbeit einer internationalen Studie um Lotsch, welche einen möglichen neuen Weg zur Sonnenenergiespeicherung aufzeigt.<sup>(24)</sup> Im Zentrum steht hier ein polymeres Hepatizin-Netzwerk, welches mit Cyanamid veredelt wurde und unter Lichteinwirkung stabile Radikale ausbildet, welche den Tageszyklus überstehen können. Die in diesem Netzwerk stabilisierten Radikale können auch im Dunkeln freigesetzt werden und so cokatalysiert Wasserstoff bilden.

Zur Ergründung neuer Systeme können DFT-Rechnungen, wie von der Gruppe Heine gezeigt, Gold wert sein. Die Berechnungen zeigen, dass  $\text{NbS}_2$  ein vielversprechender Kandidat für optoelektronische Anwendungen ist, da er eine kleine direkte Bandlücke und eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist. Hierbei können  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen in einer trigonal-prismatischen Konfiguration diamagnetische halbleitende Haeckelite  $\text{NbX}_2$ -Phasen ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) bilden.<sup>(25)</sup>

Auch Batteriespeichersysteme wurden vielfältig untersucht. So berichtet die Gruppe Valldor von neuartigen Kathodenmaterialien mit exzellenten Raten der Kationenmigration. Diese basieren auf den Anti-Perovskiten  $\text{Li}_2\text{FeSO}$  und  $\text{Li}_2\text{FeSeO}$ .<sup>(26)</sup> Die Raten werden aufgrund der kleinen Ionenradien der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Li}^+$ - Kationen und der damit verbundenen breiten Diffusionswege erreicht. Neben den typischen Interkalationsreaktionen für

Batteriematerialien werden Konversionsreaktionen heiß diskutiert. Letztere wurde am Beispiel von  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  als Anodenmaterial in der Gruppe Bensch im Detail untersucht.<sup>(27)</sup> Es wurde gezeigt, dass das entstehende elementare Vanadium weiter zu Vanadium (III) – sulfid reagiert und sogar Kupfer an reversiblen Konversions- und Interkalationsreaktionen teilnimmt. Diese Arbeit zeigt die volle Komplexität solcher Materialien und die Notwendigkeit auch bekannte Elektrodenmaterialien weiterhin verständnisbasierend zu untersuchen. Im Rahmen einer Kooperation konnte die Gruppe um Kaskel die Funktionalität alternativer  $\text{SeS}_2$  Batteriesysteme zeigen.<sup>(28)</sup> Selen in der Kathode wird durch den Elektrolyten herausgelöst und kann die Anode stabilisieren, was zu einer stabilen Retention führt. Ein weiteres Batteriesystem mit grundlegend verschiedenem Konzept wurde von Clemens et al. vorgestellt.<sup>(29)</sup> Das vom  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  – Strukturtyp abgeleitete  $\text{LaSrMnO}_4$  wurde als Interkalationselektrode für Fluoridionenbatterien genutzt. Während des Ladevorgangs werden Fluoridionen interkaliert, wodurch sich die Verbindungen  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$  und  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}_2$  (Abb. 12) bilden.

Neben Elektrodenmaterialien stehen feste Ionenleiter und ihre mögliche Anwendung als Feststoffbatterie derzeit im Fokus. Die Gruppe Zeier konnte hierbei anhand der Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen, dass die Weichheit und Polarisierbarkeit eines Anionenteilgitters den Ionentransport beeinträchtigt.<sup>(30)</sup> Bei einem weicheren Gitter sinkt sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Migrationsentropie und damit auch der Arrhenius-Vorfaktor der Leitfähigkeit (Abb. 13a). Daher müssen bessere feste Ionenleiter in neuartigen Verbindungsklassen gefunden werden. Hierbei konnten die Gruppen um Fässler<sup>(31)</sup> sowie Johrent<sup>(32)</sup> schon Ende 2016 neuartige Lithium-Ionen leitende Phosphidosilicate finden, darunter  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ ,  $\text{LiSi}_2\text{P}_3$  und  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ . Diese bestehen aus tetraedrischen Netzwerken. Auf der Suche nach neuen Materialien ist auch die Gruppe um Schnick in Kooperation mit der Gruppe Janek sehr aktiv und erkundet neuartige Lithiumleitende Nitridophosphate.<sup>(33)</sup> Den Autoren war es gelungen mittels klassischer Festkörpersynthese zum ersten Mal eine ternäre B/P/N-Verbindung, sowie die Kondensation von B/N-mit P/N-Unterstrukturen aufzubauen. Der außergewöhnliche Li-Ionen-Leiter Lithiumnitridoborophosphat mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Li}_{47}\text{B}_3\text{P}_{14}\text{N}_{42}$  konnte im Rahmen einer Hochdruck-/Hochtemperatursynthese bei 3,5 GPa und 1298 K hergestellt werden. Die in einer Verbindung noch nie beobachtete Anionen-Trilogie besteht neben dem neuen Nitidoborophosphat aus  $[\text{B}_3\text{P}_3\text{N}_{13}]^{15-}$  aus zyklischen  $[\text{P}_3\text{N}_9]^{12-}$ -, Adamantan-ähnlichen  $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$  Einheiten (Abb. 13b).

## Thermoelektrika und Topologische Isolatoren

Thermoelektrische Materialien und Topologische Isolatoren wurden auch dieses Jahr untersucht. So konnte die Gruppe Weidenkaff an  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  den Einfluss der lokalen Bindungsanisotropie auf die Phononen zeigen.<sup>(34)</sup> Strukturell verwandt mit dem Tetrahedrit (Abb. 14a), existieren sowohl stark kovalente Bindungen zwischen Phosphor und Germanium (IV) als auch schwache Bindungen zwischen Phosphor und Germanium (II). Die Bindungsinteraktion von  $\text{Ge}^{2+}$  mit seinem inerten Elektronenpaar führt zu lokaler Verzerrung und zu sehr geringen Wärmeleitfähigkeiten. Ein weiteres neuartiges thermoelektrisches Material mit niedriger Wärmeleitfähigkeit konnte die Gruppe Tremel finden.<sup>(35)</sup>  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ , als

Argyrodit eher aus der Klasse der Ionenleiter bekannt, besitzt aufgrund der hohen Fehlordnung der  $\text{Ag}^+$ -Kationen eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit (Abb. 14b) und ist daher dem Konzept des „Phononen Glas – Elektronenkristall“ zuzuordnen.

Außergewöhnlich für das Gebiet der Thermoelektrik, welches meist mit toxischen Elementen arbeitet, konnten Oeckler et al. zeigen, dass nicht-toxisches Kupfer-(I)-iodid vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften aufweist.<sup>(36)</sup> Als dünner Film liefert das Material die Möglichkeit flexible und transparente thermoelektrische Module zu realisieren. Bismuttelluride und -iodide sind auch als Topologische Isolatoren bekannt. In einer internationalen Kooperation um Isaeva konnten Struktur und Eigenschaften 2D-Topologischer Isolatoren kontrolliert werden.<sup>(37)</sup> Gleichzeitig wurde die Phase  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  hergestellt, in der  $[\text{Bi}_2]$ -Schichten in die van-der-Waals-Schichten von  $\text{BiTeI}$  eingebaut sind (Abb. 15).

### **Magnetische Phänomene**

Magnetische Materialien sind allgegenwärtig und können in diversen Bereichen Anwendung finden. Dabei kann der magnetische Charakter von der Struktur abhängen. Dies demonstrierten in grundlegenden Arbeiten zum Beispiel die Gruppen um Möller<sup>(38)</sup> und Birkel.<sup>(39)</sup> Erstere zeigten am Beispiel von  $\text{A}\text{Ag}_2\text{Cr}[\text{VO}_4]_2$ , in denen Dreiecksgitter aus Cr-Atomen zu finden sind, die über nichtmagnetische  $\text{VO}_4$ -Einheiten miteinander wechselwirken, dass die magnetische Ordnung in diesen frustrierten antiferromagnetischen Systemen vom Atom A abhängig ist. Über einen ähnlichen Befund berichtet die Gruppe Birkel<sup>(39)</sup> am Beispiel magnetischer Materialien, die den MAX-Phasen zugeordnet werden kann. Durch Dotierung mit Mangan und Eisen können die ursprünglich antiferromagnetischen Cr-basierten ternären Carbide,  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , in paramagnetische Materialien verwandelt werden. Orientierungseinflüsse auf den Magnetismus untersuchte die Gruppe um Ebbinghaus.<sup>(40)</sup> In ihrer Arbeit an 150 nm dicken  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}$ )-Schichten beobachteten sie magnetisch anisotropes Verhalten bezüglich der Vorzugsorientierung. Daneben stellten Jansen und Felser et al. einen nicht-stöchiometrischen Doppelperowskit vor.<sup>(41)</sup>  $\text{Ba}_2\text{Fe}_{1.12}\text{Os}_{0.88}\text{O}_6$  ist ferrimagnetisch mit einer außergewöhnlich hohen Curie-Temperatur von etwa 370 K und einem „Exchange bias“ Effekt. Die Autoren führen die besonderen magnetischen Eigenschaften dieses Systems auf inhomogene magnetische Zustände zurück als Resultat einer atomaren Unordnung. Die Gruppe Glaum<sup>(42)</sup> untersuchte eine Vielzahl von Europium-(III)-Oxoverbindungen, deren magnetisches Moment bei Raumtemperatur mit der Ligandenfeldaufspaltung des  $^7\text{F}_1$  Zustands korrelieren. Mit dem von ihnen zur Modellierung von magnetischem Verhalten und optischen Spektren entwickelten Programm *BonnMag* lassen sich Ligandenfeldeffekte aller  $f_n$  Systeme ( $1 \leq n \leq 13$ ) beschreiben. Anwendungsbezogener sind die Arbeiten von Bachmann et al.<sup>(43)</sup> einzuordnen. Um Bits für die magnetische Datenspeicherung zu erhalten, stellten sie dreidimensionale Strukturen magnetischer Nanodrähte einer NiCo-Legierung mit variablem Durchmesser und Zusammensetzung galvanisch her. Diese sind durch nichtmagnetische Cu-Nanodrähte voneinander getrennt.

### **Leuchtende Verbindungen**

Das Verheiraten von Magnetismus mit leuchtenden Festkörpern könnte zu Kompositmaterialien für neue Anwendungen führen. So zeigten Müller-Buschbaum et al.<sup>(44)</sup>, dass die Kombination aus superparamagnetischen Eisenoxid-Silica-Mikrostäben mit einem lumineszierenden MOF zu leuchtenden Kompositen führt, welche im Magnetfeld rotieren. Die Gruppe Meyer<sup>(45)</sup> untersuchte die Struktur dreier Nitride innerhalb des ternären Systems Mg-Al-N:  $Mg_3Al_nN_{n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), einer hexagonalen Stickstoffvariante des klassischen Spinells. Eu-Dotierung von  $Mg_3Al_3N_5$  und  $Mg_3AlN_3$  führt zur Photolumineszenz im gelben ( $Eu^{2+}$ ) bzw. roten ( $Eu^{3+}$ ) Bereich des sichtbaren Spektrums. Eine Zwischenstufe zwischen Lanthanid-aktivierten Nitriden und Metallocenen wurde von Wickleder et al.<sup>(46)</sup> synthetisiert. Die skorpionartig aufgebauten Komplexe enthalten bivalente Lanthanide mit variabler Emissionsfarbe, welche von der chemischen Zusammensetzung und strukturellen Umgebung abhängt. Von der kovalenten Anbindung von  $Eu^{3+}$ -Komplexen an Silica-Nanopartikel berichtete die Gruppe Janiak.<sup>(47)</sup> Die Komposite besitzen sowohl vielversprechende Quantenausbeuten als auch eine hohe Biokompatibilität. Ebenfalls aus dem Bereich lumineszierender Nanopartikel stammen die  $Eu^{3+}$ -modifizierte Kohlenstoff Nanopartikel (3-5 nm) der Gruppe Feldmann.<sup>(48)</sup> Diese wurden mittels einstufiger Polyolsynthese hergestellt. Die rote Emission des  $Eu^{3+}$  kann durch Carboxylat-Funktionalisierung auch in Wasser stabilisiert werden (Abb. 16).

Auf die Zukunft bauen Höpfe und Kooperationspartner mit der festkörpersynthetischen Herstellung von  $Ba[B_4O_6F_2]$ . Die  $[B_4O_6F_2]^{2-}$ -Anionenschicht besteht aus  $BO_3F$  Tetraedern, die über dreieckige  $BO_3$ -Einheiten kondensiert sind.<sup>(49)</sup> Die Möglichkeit der Dotierung mit Ionen der Seltenen Erden-Reihe, sowie ihre thermische Stabilität, können zukünftige Leuchtstoffanwendungen ermöglichen.

### **Aus der Welt des winzig Kleinen**

Nanostrukturierte Materialien besitzen häufig besondere Eigenschaften. Hier sind vor allem synthetisch ausgerichtete Gruppen gefragt, die diese Verbindungen zugänglich machen. So zeigen zum Beispiel die Gruppe Mascotto<sup>(50)</sup>, dass sich geordnetes mesoporöses Silica während der Synthese von Perowskit-Nanopartikeln als strukturgebender Nanoreaktor verhält. Die Gruppe um Fröba<sup>(51)</sup> synthetisierte nanoporöse Materialien, die aus einem stabilen Silicagerüst und organischen Molekülen in den Porenwänden bestehen. Diese bilden eine inverse Opalstruktur mit geordneten Domänen auf allen Ebenen. Fischer et al.<sup>(52)</sup> nutzen die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung, um hierarchisch-strukturierte Kohlenstoff-Nanowände mit hoher Oberfläche und erhöhter volumetrischer Kapazität herzustellen.

### **Ausblick**

Das Jahr 2017 zeigt, dass weiterhin die intensive Suche nach neuen Phasen und Verbindungen in der Fachgruppe lebt, und auch die Arbeiten in Richtung eines besseren Verständnisses von Eigenschaften dazu führt, dass die Fachgruppe für aktuelle Themen gut aufgestellt ist. Wir können im laufenden Jahr 2018 sicherlich weitere spannende Ergebnisse erwarten.

## **Autoren:**

**Christina Birkel, Wolfgang Zeier, Thomas Lunkenbein, Viktor Hlukhyy**

## Literatur:

- (1) *T. Lüdtko, D. Wiedemann, I. Efthimiopoulos, et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 2321–2327.
- (2) *M. K. Schmitt, O. Janka, R. Pöttgen, et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 6449–6453.
- (3) *D. Friedrich, M. Schlosser, R. Wehrich, A. Pfitzner*, *Inorg. Chem. Front.* 2017, 4, 393–400.
- (4) *K. Guo, L. Akselrud, M. Bobnar, et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 5620–5624.
- (5) *W. P. Clark, S. Steinberg, R. Dronskowski, et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 7302–7306.
- (6) *B. Scheibe, S. S. Rudel, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, F. Kraus*, *Chem. - A Eur. J.* 2017, 23, 291–295.
- (7) *V. R. Celinski, M. Ditter, F. Kraus, F. Fujara, J. Schmedt auf der Günne*, *Chem. - A Eur. J.* 2016, 22, 18388–18393.
- (8) *F. Jach, S. I. Brückner, A. Ovchinnikov, et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 2919–2922.
- (9) *M. Wörsching, M. Daiger, C. Hoch*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 2941–2948.
- (10) *L. V. Schindler, M. Struckmann, A. Becker, M. S. Wickleder*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 2017, 958–964.
- (11) *H. Auer, R. Schlegel, O. Oeckler, H. Kohlmann*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 12344–12347.
- (12) *K. Mayer, J. V. Dums, W. Klein, T. F. Fässler*, *Angew. Chemie* 2017, 129, 15356–15361.
- (13) *R. J. Wilson, S. Dehnen*, *Angew. Chemie* 2017, 129, 3144–3149.
- (14) *K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 904–909.
- (15) *M. Daub, C. Haber, H. Hillebrecht*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 2017, 1120–1126.
- (16) *J. Ludwig, S. Geprägs, D. Nordlund, M. M. Doeff, T. Nilges*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 10950–10961.
- (17) *L. Masliuk, M. Heggen, J. Noack, et al.*, *J. Phys. Chem C* 2017, 121, 24093–24103.
- (18) *S. A. Villaseca, A. Ormeci, S. V. Levchenko, R. Schlögl, Y. Grin, M. Armbrüster*, *ChemPhysChem* 2017, 18, 334–337.
- (19) *K. F. Ortega, D. Rein, C. Lüttmann, J. Heese et al.* *ChemCatChem* 2017, 9, 659–671.
- (20) *N. Kalyon, K. Hofmann, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, B. Albert*, *J. Catal.* 2017, 352, 436–441.
- (21) *X. Deng, S. Öztürk, C. Weidenthaler, H. Tüysüz*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 21225–21233.
- (22) *T. Weller, L. Specht, R. Marschall*, *Nano Energy* 2017, 31, 551–559.
- (23) *M. Teck, M. M. Murshed, M. Schowalter, et al.*, *J. Solid State Chem.* 2017, 254, 82–89.
- (24) *V. W. Lau, D. Klose, H. Kasap, et al.*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017, 56, 510–514.
- (25) *Y. Ma, A. Kuc, Y. Jing, P. Philipsen, T. Heine*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017, 56, 10214–10218.
- (26) *K. T. Lai, I. Antonyshyn, Y. Prots, M. Valldor*, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 9645–9649.
- (27) *M. Krenzel, A. L. Hansen, M. Kaus, et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 21282–21291.
- (28) *K. Eom, J. T. Lee, M. Oschatz, et al.*, *Nat. Commun.* 2017, 8, 13888.
- (29) *M. A. Nowroozi, K. Wissel, J. Rohrer, A. R. Munnangi, O. Clemens*, *Chem. Mater.* 2017, 29, 3441–3453.

- (30) *M. A. Kraft, S. P. Culver, M. Calderon, et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10909–10918.
- (31) *L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler*, *Chem. - A Eur. J.* 2016, 22, 17635–17645.
- (32) *A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016, 55, 13585–13588.
- (33) *E. M. Bertschler, T. Bräuniger, C. Dietrich, J. Janek, W. Schnick*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56, 4806–4809.
- (34) *J. Nuss, U. Wedig, W. Xie, et al.*, *Chem. Mater.* 2017, 29, 6956–6965.
- (35) *B. K. Heep, K. S. Weldert, Y. Krysiak, et al.* *Chem. Mater.* 2017, 29, 4833–4839.
- (36) *C. Yang, D. Souchay, M. Kneiß, et al.*, *Nat. Commun.* 2017, 8, 16076.
- (37) *A. Zeugner, M. Kaiser, P. Schmidt, et al.*, *Chem. Mater* 2017, 29, 1321–1337.
- (38) *J. Tapp, C. R. Dela Cruz, M. Bratsch, et al.*, *Phys. Rev. B* 2017, 96, 64404.
- (39) *C. M. Hamm, J. D. Bocarsly, G. Seward, U. I. Kramm, C. S. Birkel*, *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 5700–5708.
- (40) *N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus*, *Thin Solid Films* 2017, 573–584.
- (41) *H. L. Feng, P. Adler, M. Reehuis, et al.*, *Chem. Mater.* 2017, 29, 886–895.
- (42) *A. Bronova, N. Kannengießer, R. Glaum*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 9235–9246.
- (43) *S. Bochmann, A. Fernandez-Pacheco, M. Mačković, et al.*, *RSC Adv.* 2017, 7, 37627–37635.
- (44) *K. Mandel, T. Granath, T. Wehner, et al.*, *ACS Nano* 2017, 11, 779–787.
- (45) *R. Schmidt, M. Ströbele, K. Eichele, H.-J. Meyer*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 2017, 2727–2735.
- (46) *M. Suta, M. Kühling, P. Liebing, F. T. Edelmann, C. Wickleder*, *J. Lumin.* 2017, 187, 62–68.
- (47) *B. Francis, B. Neuhaus, M. L. P. Reddy, M. Epple, C. Janiak*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 2017, 3205–3213.
- (48) *H. Dong, A. Kuzmanoski, T. Wehner, K. Müller-Buschbaum, C. Feldmann*, *Materials.* 2017, 10, 25.
- (49) *S. G. Jantz, F. Pielnhöfer, L. van Wüllen, R. Wehrich, M. J. Schäfer, H. A. Höpfe*, *Chem. - A Eur. J.* 2017, 10.1002/chem.201704324.
- (50) *J. Scholz, M. Etter, D. Haas, et al.*. *Colloid Interface Sci.* 2017, 504, 346–355.
- (51) *T. Simon, F. J. Brieler, M. Fröba*, *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 5263–5268.
- (52) *K. Lehmann, O. Yurchenko, A. Heilemann, et al.*, *Carbon N. Y.* 2017, 118, 578–587.

## Abbildungslegenden:

Abb. 1. Kristallstruktur des Hochdruck-MoO<sub>2</sub> Polymorphs entlang unterschiedlicher Orientierungen: Rote und gelbe Polyeder verdeutlichen die Schichtstruktur. Ungebundene Sauerstoffanionen sollen die Verzahnung der Schichten hervorheben.<sup>(1)</sup>

Abb. 2. Kristallstruktur von Mo<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>9</sub> entlang unterschiedlicher Richtungen: "vierer"-Ringe (türkis), [B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] Gruppen (blau).<sup>(2)</sup>

Abb. 3. Kristallstrukturen der (a) Niedertemperatur- und (b) Hochtemperaturphase von CsGaS<sub>2</sub>.<sup>(3)</sup>

Abb. 4: Kristallstruktur von hp-CuBi.<sup>(4)</sup>

Abb. 5: Ausschnitt der Kristallstruktur von UF<sub>5</sub>(HCN)<sub>2</sub>.<sup>(6)</sup>

Abbildung 6: Kristallstruktur des monoklinen Ba<sub>5</sub>[TaN<sub>4</sub>][C<sub>2</sub>N] entlang [010].<sup>(8)</sup>

Abb. 7: Polyanionische Teilstruktur von BaGeD<sub>5/3-x</sub>, graue Kugeln: Ge, kleine weiße Kugeln: H(D).<sup>(11)</sup>

Abb. 8: 3D-ELF-Isofläche (ELF=0,6) von [SnBi<sub>3</sub>]<sup>5-</sup>. Bi- und Sn-Atome sind blau bzw. rot dargestellt.<sup>(12)</sup>

Abb. 9. Molekülstruktur des (Ge<sub>4</sub>Bi<sub>14</sub>)<sup>4-</sup>-Anions in [K(crypt-222)]<sub>4</sub>(Ge<sub>4</sub>Bi<sub>14</sub>) in zwei senkrecht zueinanderstehenden Ansichten.<sup>(13)</sup>

Abb. 10: Schematische Darstellung der Vergrößerung des Porenvolumens in Schichtsilicaten.<sup>(14)</sup>

Abb. 11: RTEM-Aufnahme von orthorhombischem (Mo,V)O<sub>x</sub> entlang [001], welche pseudo-trigonale (weiß) Einwüchse, sowie unterschiedliche Verknüpfungsmuster der pentagonalen Baueinheiten enthält.<sup>(17)</sup>

Abb. 12: Strukturmodelle des K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Strukturtyps von LaSrMnO<sub>4</sub>, sowie von LaSrMnO<sub>4</sub>F und LaSrMnO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>.<sup>(29)</sup>

Abb. 13: a) Migrationspfad von Li<sup>+</sup> durch das X/S<sup>2-</sup>-Anionengitter. Abfallende Aktivierungsenergie und Arrhenius-Vorfaktor bei steigender Polarisierbarkeit des Anionengitters in Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X.<sup>(30)</sup> b) Strukturmodelle der drei unterschiedlichen isolierten Anionen in Li<sub>47</sub>B<sub>3</sub>P<sub>14</sub>N<sub>42</sub>: (A) [P<sub>4</sub>N<sub>10</sub>]<sup>10-</sup>, (B) [P<sub>3</sub>N<sub>9</sub>]<sup>12-</sup>, (C) [B<sub>3</sub>P<sub>3</sub>N<sub>13</sub>]<sup>15-</sup>. P schwarz, N grün, und B orange.<sup>(33)</sup>

Abb. 14. a) Einheitszelle von Ag<sub>6</sub>GeP<sub>12</sub> welche die Elektronendichte des inerten Elektronenpaars um Ge<sup>2+</sup> zeigt. b) Struktur von Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>. Die hohe Fehlordnung der Ag<sup>+</sup>-Ionen führt zu geringen Phononengeschwindigkeiten und einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit.<sup>(34,35)</sup>

*Abb. 15: Struktur von  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  mit  $[\text{Bi}_2]$ -Schichten in den Zwischenschichten von  $\text{BiTeI}$ .<sup>(37)</sup>*

*Abb. 16: Fotos von Eu-modifizierten Kohlenstoff Nanopartikeln nach der Polyol-Synthese ( $\text{Eu}^{2+}$ ) und im Laufe ihrer langsamen Oxidation ( $\text{Eu}^{3+}$ ), die die Photolumineszenz-Änderung (unter UV-LED Anregung) verdeutlichen.<sup>(48)</sup>*

## **Biographie:**

**Christina Birkel**, Jahrgang 1983, ist Nachwuchsgruppenleiterin (Athene Young Investigator) in der Anorganischen Chemie an der Technischen Universität Darmstadt. Sie schloss im Jahr 2010 ihre Promotion in der Gruppe von Wolfgang Tremel ab und absolvierte anschließend einen gut zweijährigen postdoktoralen Aufenthalt an der University of California, Santa Barbara. Seit 2013 ist sie am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt tätig und arbeitet auf dem Gebiet anorganischer Funktionsmaterialien, wobei ihre Forschungsinteressen hauptsächlich drei- und zweidimensionalen Carbiden als neue Energiematerialien gelten.

[birkel@ac.chemie.tu-darmstadt.de](mailto:birkel@ac.chemie.tu-darmstadt.de)

**Wolfgang Zeier**, Jahrgang 1985, promovierte 2013 an der Univ. Mainz unter Leitung von Wolfgang Tremel in anorganischer Festkörperchemie. Nach Postdokoraten an der University of Southern California und am California Institute of Technology leitet er seit 2015 eine Nachwuchsgruppe an der Justus-Liebig-Universität Gießen. Im Rahmen einer Emmy-Noether Gruppe beinhalten seine Forschungsinteressen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Materialien mit Blick auf Thermoelektrika, feste Ionenleiter und Feststoffbatterien.

[wolfgang.g.zeier@phys.chemie.uni-giessen.de](mailto:wolfgang.g.zeier@phys.chemie.uni-giessen.de)

**Thomas Lunkenbein**, Jahrgang 1983, ist stellvertretender Gruppenleiter für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut in Berlin. Er studierte Chemie an der Universität Bayreuth und promovierte dort 2012 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I unter der Leitung von Josef Breu. Es folgte ein Postdocaufenthalt bei Robert Schlögl in der Abteilung für Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institutes. Seine Forschungsinteressen umfassen das Abbilden der strukturellen Komplexität von Katalysatoren mit Hilfe unterschiedlicher Methoden der Elektronenmikroskopie.

[lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de](mailto:lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de)

**Viktor Hlukhyy**, Jahrgang 1976, ist Habilitand an der Technischen Universität München. Er studierte Chemie an der Nationale Iwan Franko Universität Lwiw (Ukraine), promovierte im Jahr 2004 an der Universität Münster unter Anleitung von Rainer Pöttgen über intermetallische Phasen im Mg-Ir-In System und im Jahr 2005 als Postdoc ging er zu Thomas Fässler an die TU München. Seine Forschungsinteressen gelten polare intermetallische Verbindungen mit Übergangsmetall-Schichten oder Ketten und deren physikalischen Eigenschaften.

[viktor.hlukhyy@lrz.tum.de](mailto:viktor.hlukhyy@lrz.tum.de)