

Vom Elend und Glanz der präparativen Feststoffchemie

Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik für Prof. Dr. Dr. h. c. Rudolf Hoppe

Von Gerd Meyer

“Chemistry is the science of substances – their structure, their properties, and the reactions which change them into other substances.”

Linus C. Pauling (1949)

Aufgabe der Festkörper-Chemie ist die Suche nach neuen festen Stoffen oder nach neuen, besseren Synthese-Wegen zu bereits bekannten Stoffen. Die Analyse der Eigenschaften so gewonnener Stoffe wird üblicherweise ebenfalls der Festkörper-Chemie zugerechnet, obwohl es hierzu der Anwendung physikalischer Methoden bedarf. Dennoch: Existenz und Synthese eines festen Stoffes sind eng mit der Struktur verknüpft.

Ein kristalliner Feststoff bildet ein dreidimensionales Kollektiv aus, ein Riesenmolekül gewissermaßen, aber sehr viel größer (etwa um den Faktor 10^{16}) als das größte Riesenmolekül, das die Natur uns im biologischen Bereich bietet. Zwar kann man sich aus dem Kristall-Kollektiv kleinere Einheiten herauszeichnen, z. B. Koordinationspolyeder, die miteinander in dreidimensional unendlich periodischer Weise verknüpft den makroskopischen Kristall ergeben. Doch ist das Ganze mehr als die Summe der Teile. Anders als das echte Molekül Benzol, C_6H_6 , ist aber das „Riesenmolekül“ Kristall, z. B. das Kochsalz, nur sehr unvollkommen durch die Formel $NaCl$ zu beschreiben. Hier gibt es nämlich keine gerichteten Bindungen: Der Kristall wird vorwiegend durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten, er besteht aus Ionen gegensätzlicher Ladungen.

Die Synthese kristalliner Feststoffe ist daher vom Prinzip her schwierig: Ein vorgegebenes Motiv – z. B. für $NaCl$ könnte es lauten: Na^+ ist von 6 Cl^- umgeben und umgekehrt – muß in eine dreidimensionale Kristall-Struktur umgesetzt werden. Die treibende Kraft hierfür ist das Freiwerden der Gitterenergie. Zudem müssen die Ionen bei der Reaktion von zwei Feststoffen miteinander, z. B. bei der Spinellbildung: $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$, weite Wege zurücklegen, vor allem, wenn die Oberfläche klein ist. Hierfür bedarf es langer Reaktionszeiten, die nur durch drastisch erhöhte Tempe-

raturen zwischen 1000 und 1500 °C erträglich gestaltet werden können, weil sich die Ionen bei höheren Temperaturen schneller bewegen. Darum passiert in der klassischen anorganischen Festkörper-Chemie nur, „was die Thermodynamik verlangt“.

Auf dieses Elend der Festkörperchemie hat Harald Schäfer bereits 1971 hingewiesen. Sein Aufsatz „Zur Situation der präparativen Feststoffchemie“ (Angew. Chem. 83, 1971, 35) ist Wilhelm Klemm, in der Nachkriegszeit für zwei Jahrzehnte der Nestor der deutschen Festkörperchemie, zum 75. Geburtstag gewidmet. Dessen Schüler, Rudolf Hoppe, wiederum hat auf seine Weise viel dazu beigetragen, diesem nur scheinbar unentrinnbaren Elend zu entkommen. Hierzu bedurfte es neuer Ideen und des Aufbaus eines zu wissenschaftlicher Fruchtbarkeit fähigen Umfeldes. Beides ist Rudolf Hoppe – seit 25 Jahren an der Gießener Universität tätig – in einer Weise gelungen, die ihresgleichen sucht. Zum einen hat er mit Reginald Gruehn und Wolfgang Laqua (Anorganische Chemie) sowie mit Arthur Scharmann (I. Physik) und Christoph Heiden (Angewandte Physik) ein kollegiales Umfeld, das Gießen zu einem Zentrum der Festkörperforschung macht. Zum anderen hat er es stets verstanden, seinen Ideenreichtum, seine Hartnäckigkeit im Verfolgen einer einmal ausgeheckten Idee, und seine nie erschöpfliche Begeisterung auf „junge Leute“ zu übertragen: 100 Promovierte, sieben Habilitierte und rund 500 Publikationen sprechen für sich.

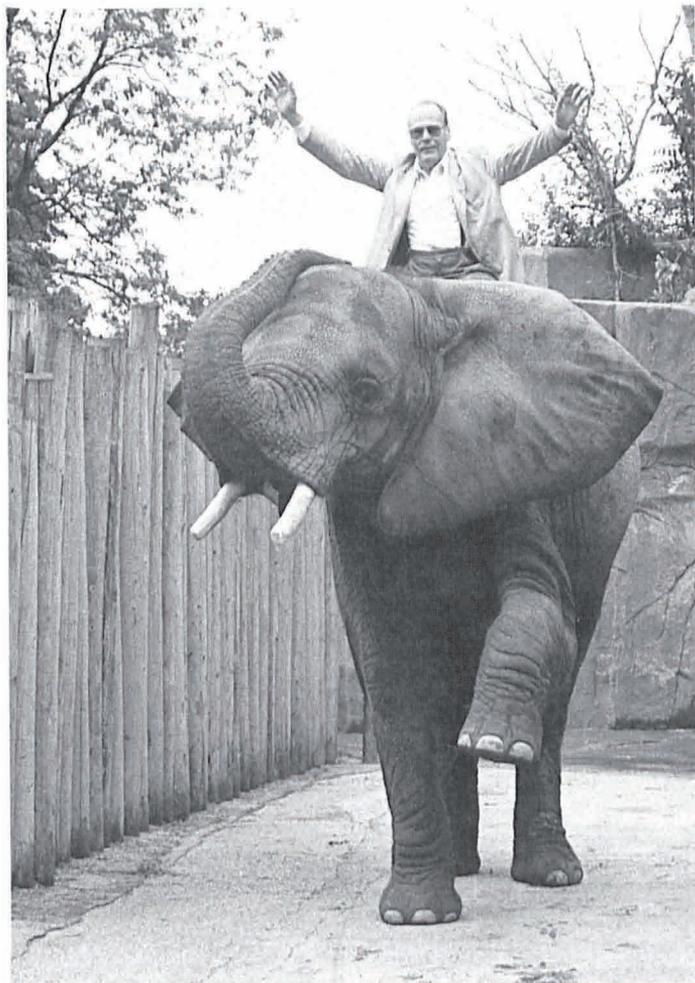
Die von seinem Lehrer Wilhelm Klemm erlernte Anorganische Fluorchemie hat Rudolf Hoppe zu neuem Glanz geführt. Zunächst wurden die Synthesen mit Fluor im offenen System ausgeführt. Ein wesentlicher Fortschritt waren Synthesen in abgeschlossenen Gefäßen aus Edelmetallen – Gold und Platin –, sog. Bömbchen. Ein entscheidender Durchbruch zu neuen Ufern gelang jedoch mit der Weiterentwicklung von Autoklaven, in denen mit Fluor bis zu Drücken von 500 bar und bei Temperaturen bis 600 °C gearbeitet werden kann. Welche technischen Schwierigkeiten hierbei zu überwinden und wieviele Fehlschläge psychisch und physisch zu verkraften waren, mag der Leser daraus ersehen, daß Fluor

und Wasserstoff auch noch bei Temperaturen um -200 °C im Dunkeln unter heftiger Explosion miteinander reagieren. Eines von den zahlreichen Ergebnissen dieser Forschung war die Synthese der ersten Verbindung mit vierwertigem Kupfer: Cs_2CuF_6 , eine auch für den Theoretiker hochinteressante Substanz, denn Kupfer sollte als Element der 1. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eigentlich nur einwertig auftreten. Das Kupfer(I)fluorid, CuF , ist aber noch immer unbekannt!

Die faszinierende Chemie des Kupfers hat Hoppe auch auf dem zweiten Hauptgebiet seiner Forschungstätigkeit nie losgelassen, auf dem Gebiet der (ternären) Oxide. Nachdem die sog. Hochtemperatur-Supraleiter „entdeckt“ waren, die z. B. in dem inzwischen berühmten $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ dreiwertiges Kupfer enthalten sollen, war Hoppe der einzige (urbi et orbi!), der mit einem Oxid des dreiwertigen Kupfers ($NaCuO_2$) aufwarten konnte, das dringend für physikalische Messungen als Vergleichssubstanz gesucht wurde. In diesen Zusammenhang gehört, daß Hanskarl Müller-Buschbaum, Schüler von Rudolf Hoppe und Ordinarius in Kiel, die entscheidenden präparativen und strukturellen Grundlagen auf dem Gebiet der Oxocuprate gelegt hat, Stoffe, die heute in den Bereich der sog. Hochtechnologie gehören.

Obwohl viele Entwicklungslinien zur „Hochtechnologie“ aufzuzeigen wären, liegen Interessen und Bedeutung der Arbeiten von Rudolf Hoppe eindeutig in der Grundlagenforschung. Im Auffinden und Optimieren neuer Synthesemethoden zeigt sich sein Ideenreichtum. Auf dem Gebiet der Oxide waren es im letzten Jahrzehnt insbesondere die „Reaktionen mit der Wand“, die „Austauschreaktionen“ sowie die „Oxydation intermetallischer Phasen“, die Hundertschaften neuer Stoffe in einkristalliner Form hervorzauberten. Diese Methoden sind Beiträge in dem Bemühen, das eingangs erwähnte Elend der präparativen Festkörperchemie zu überkommen.

Entscheidend ist hier, daß Reaktionen bei Temperaturen von z. B. 300 °C ausgeführt werden können, die für den klassischen Festkörperchemiker unglaublich niedrig sind. Diese neue präparative Festkörper-



Der Otto-Hahn-Preisträger des Jahres 1989, Prof. Dr. Dr. h.c. Rudolf Hoppe, beschäftigt sich nicht nur mit Festkörperchemie. Sein Interesse gilt auch allem, was da kreucht und fleucht.

chemie erstrahlt in vollem Glanze, weil sie der Diffusion von Ionen im Festkörper weitere Prinzipien wie die katalytische Wirkung einer Metall-Oberfläche oder die „interne Aufheizung“ von Stoffen durch Reduktions-Oxidations-Vorgänge hinzufügt. So gelingt es dann, GeO im ternären Oxid $K_2Ge_2O_3$ einzufangen oder Ringe zu spalten wie bei der Reaktion von $Rb_4[Cu_4O_4]$ mit Cu_2O zu $Rb_3Cu_5O_4$. Auch $K_2[NiO_2]$ gehört in diesen Zusammenhang. Dieses Oxid enthält eine O-Ni-O-Hantel – für sich alleine schon aufregend genug! Wichtiger aber wird die Verbindung erst im Vergleich mit Xenondifluorid: XeF_2 hat die gleiche

Kristallstruktur wie der $[NiO(2)]$ -Teil in $K_2[NiO_2]$.

XeF_2 wiederum ist ein besonderer Glanzpunkt Hoppe'scher Forschung als Ausdruck seiner hartnäckigen Verfolgung einer einmal als richtig erkannten Idee. Bereits 1948/49 hatte Rudolf Hoppe aus der Extrapolation thermochemischer Daten erkannt, daß Xenonfluoride existieren müßten. Er wollte sich darum diesem Problem in seiner Diplomarbeit widmen, die er 1950 unter Anleitung von Wilhelm Klemm durchführte. Doch dieser redete ihm ein so risikoreiches Unternehmen zunächst aus. Hoppe arbeitete sich statt dessen gründlich in die Fluorchemie ein. Nach der Promotion im Jahr 1954 und der Habilitation 1958 mit einem gesunden Polster an wissenschaftlichen Highlights ausgestattet, wurde das

„Unternehmen Xenonfluoride“ wieder aufgenommen und führte 1962 zum Erfolg: Unabhängig von Neil Bartlett, der im August 1962 über „ $XePtF_6$ “ berichtete, hat Hoppe die erste echte Valenzverbindung eines Edelgases aufgefunden, das XiF_2 . Damals eine Sensation, heute ein im Chemikalienhandel erhältliches Fluorierungsmittel: So ändern sich die Zeiten.

Vieles ließe sich noch anfügen, z. B. über Rudolf Hoppe's Bemühungen zur Formelsprache des Chemikers, über Konzepte wie MAPLE (Madelung Part of the Lattice Energy), ECoN (Effective Coordination Numbers) oder Schlegel-Diagramme zur

Beschreibung und Charakterisierung von Kristallstrukturen.

Kurz noch einige biographische Notizen: 1962 apl. Professor und 1964 Extra-Ordinarius in Münster, 1963 Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, 1974 Alfred-Stock-Gedächtnispreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker und Mitglied der Academia Leopoldina zu Halle, deren Adjunkt er seit 1982 für Hessen ist; 1983 Ehrendoktor der Universität Kiel, seiner alma mater, 1986 Moissan-Medaille der Société de Chimie de France, schließlich als Höhepunkt in dieser Reihe: 1989 der Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik. Dieser Preis, erstmals 1955 an Lise Meitner verliehen, ist bislang nur neunmal verliehen worden. „Mehr kann ein Naturwissenschaftler in Deutschland nicht kriegen“, ist eine flapsige, aber treffende Charakterisierung dieser hohen Auszeichnung. Rudolf Hoppe ist der erste Anorganiker, der sie erhält. „Die Ehrung gilt dem Forscher, dem Lehrer und dem Menschen gleichermaßen“. So bestimmt es die Verleihungsurkunde.

Über den Lehrer Hoppe ist wenig gesagt worden, über den Menschen nichts. Dies wäre auch „Elefanten nach Gießen reiten“, denn wer kennt Professor Hoppe in Gießen nicht?!

Zum Autor:

Prof. Dr. Gerd Meyer, Jahrgang 1949, ist seit Juli 1988 Leiter des Lehrgebietes Anorganische Chemie B an der Universität Hannover. Seine „alma mater“ ist die Justus-Liebig-Universi-



tät: Diplom 1972, Promotion 1976 (Doktorvater: Rudolf Hoppe), Habilitation 1982, Preis der Justus-Liebig-Universität und Carl-Duisberg-Gedächtnispreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1987. Forschungsinteressen in der Anorganischen Festkörper- und Koordinationschemie, insbesondere Präparative Chemie bei niedrigen Temperaturen mit mobilen Agentien.