

Anorganische Festkörperchemie

Auch bei tiefe(re)n Temperaturen? / Von Gerd Meyer

Wenn die Chemie die „Lehre vom Stoff“ ist, dann muß wohl die Festkörperchemie (moderner: Feststoffchemie) die Lehre von der „Chemie“ der festen Stoffe sein. Zu ihren wichtigsten Aufgaben gehören Synthese und Analyse fester Stoffe. Die *Synthese*, die Gewinnung neuer Stoffe (mit neuen Eigenschaften) auf neuen oder neuartigen Wegen und die Aufklärung dieser Reaktionswege, tritt häufig gegenüber der *Analyse*, also der Charakterisierung der festen Stoffe, z. B. der Bestimmung ihrer genauen Zusammensetzung, ihres Gefüges, ihrer Kristallstruktur sowie anderer physikalischer Eigenschaften, in den Hintergrund.

Dies hat seine Gründe. Läßt man sich nämlich nur von thermodynamischen Prinzipien leiten, so erscheint zunächst nur die Erhöhung der Temperatur als das Mittel der Wahl, um das Aufeinanderzubewegen der Teilchen und damit die Reaktion der festen Stoffe zu beschleunigen. Der klassische Festkörperchemiker (Abb. 1) ist daher Pulvermischer und Bäcker zugleich, wobei sein Ofen erst oberhalb von 1000 °C so richtig warm wird.

Bei einer solchen Vorgehensweise gehen aber in der Regel Informationen über jene Stoffe verloren, die nur bei tieferen Temperaturen existieren oder die es eigentlich gar nicht gibt. Will man hierüber etwas lernen, so muß man andere Synthese-Wege beschreiten. Dazu gehören:

- Ausnutzung der Grenzflächen(Oberflächen)diffusion oder Reaktionen an Oberflächen (Gefäßwänden); hier herrschen anders als „im Volumen“ spezielle thermodynamische Verhältnisse (*Austausch- und Wandreaktionen*; Arbeitsgruppe Rudolf Hoppe, Gießen).
 - Beteiligung einer „reaktiven“ Gasphase (*Chemischer Transport*; Arbeitsgruppe Reginald Gruehn, Gießen).
 - Einsatz von Stoffen, die sich nahe ihrer Schmelz- oder Zersetzungstemperatur in einem besonders mobilen Zustand befinden;
 - Arbeiten in Lösungen oder Schmelzen.
- Zwei Beispiele aus der eigenen Arbeit mögen dies verdeutlichen:

Tieftemperatur-Synthesen mit Ammoniumhalogeniden

Die Reaktion zwischen der festen „Base“ Y_2O_3 und der gasförmigen Säure HCl (Chlorwasserstoff; „Salzsäure-Gas“) läuft erst bei sehr hohen Temperaturen und auch dann nur unvollständig unter Bildung von Yttriumchlorid, YCl_3 , ab. Verwendet man aber anstelle von HCl das feste, aber leicht zersetzliche und daher besonders mobile Ammoniumchlorid, NH_4Cl , das seit dem Altertum unter dem Namen *sal ammoniacum* (Salz des Jupiter Ammon) bekannt und beim Lötten als *Lötstein* beim Entfernen von (oxidischen) Oberflächenbelägen behilflich

ist, so beobachtet man bereits ab 230 °C (einer für den Festkörperchemiker unglaublich niedrigen Temperatur!) erste Anzeichen einer Reaktion.

Man glaubte, daß NH_4Cl so etwas wie „feste Salzsäure“ ($= HCl + NH_3$) sei, also in inniger Vermengung (Pulvermischen!) beim Erhitzen (Backen!) dosiert HCl abgäbe und so das Oxid Y_2O_3 in einer Säure-Base-Reaktion in das Chlorid, YCl_3 , überführen würde. In der Tat bieten solche Tieftemperatur-Reaktionen mit Ammoniumhalogeniden dem Chemiker einen bequemen Synthese-Weg zu Metallhalogeniden.

Dennoch: Diese Reaktion läuft so nicht ab! Nur die „intermediäre“ Bildung (1. Schritt) und die Zersetzung (2. Schritt) des Komplexes $(NH_4)_3[YCl_6]$ (in Abhängigkeit von der Temperatur!) führt am Ende zu YCl_3 unter Freisetzung der gasförmigen Produkte Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O). Von entscheidender Bedeutung ist hierbei, daß der erste Reaktionsschritt von zwei chemischen Kräften getrieben wird, nämlich einer Säure-Base-Reaktion ($NH_4Cl + Y_2O_3$) kombiniert mit der Bildung des Komplexes $(NH_4)_3[YCl_6]$.

Während diese Tieftemperatur-Synthese ohne den besonders mobilen, aktiven Feststoff (NH_4Cl) nicht möglich wäre, handelt es sich bei dem zweiten Reaktionsschritt um die Tieftemperatur-Zersetzung des thermisch labilen „Zwischenproduktes“ $(NH_4)_3[YCl_6]$ bei 300 °C im Vakuum in die „Zielverbindung“ YCl_3 (Abb. 2).

Übrigens: Dies ist nur ein Beispiel für die Verwendung von Ammoniumverbindungen. Jeder Kuchenbäcker



Abb. 1: Blasius Rauchmantel – der klassische Festkörperchemiker?

verwendet im Backpulver Ammoniumsalze, z. B. das berühmte Hirschhornsalz, das sich in der Wärme vollständig in die Gase NH_3 , CO_2 und H_2O zersetzt und so den Kuchen lockert.

Metallthermische Reduktion von Halogeniden mit Alkalimetallen

Die auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Metallhalogenide (z. B. YCl_3 oder $PrCl_3$) sind wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen.

Metallhalogenide werden in der Technik durch Schmelzfluß-Elektrolyse oder durch „Reduktion“ mit Nichtmetallen wie Kohlenstoff oder Wasserstoff gewonnen. Für die Metalle der „Seltenen Erden“ (Sc, Y, La, Ce-Lu), Abb. 3, die zunehmende techni-

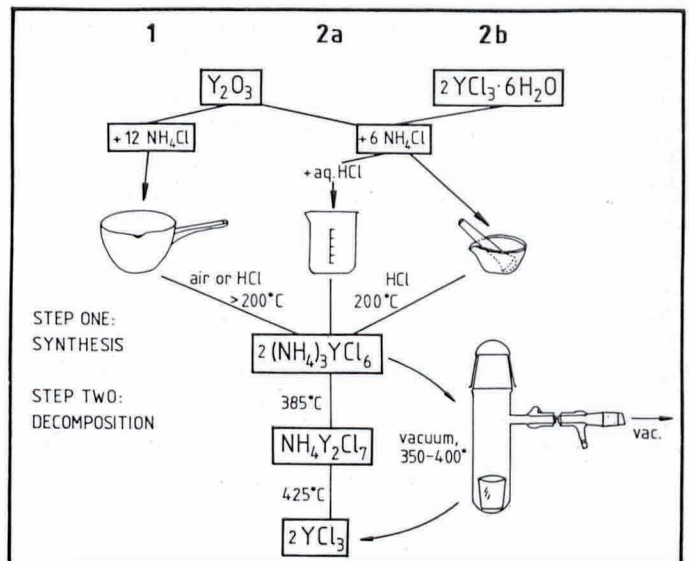


Abb. 2: Schema des Ablaufes der Tieftemperatur-Synthese von Metallhalogeniden mit Ammoniumchlorid, NH_4Cl (hier am Beispiel des Yttriumchlorids, YCl_3). 2a und 2b stellen „naßchemische“ Varianten dar.

Abb.3: Das Periodensystem der Elemente. Waagrecht hervorgehoben: Die Elemente der Seltenen Erden.

sche Bedeutung besitzen, z.B. als Legierungsbestandteil in Permanent-Magneten wie SmCo_5 oder in Wasserstoff-Speichern wie LaNi_5 , eignet sich die Umsetzung mit Kohlenstoff oder Wasserstoff aber nicht. Hierbei würden nämlich stabile Verbindungen, Carbide wie LuC_2 oder Hydride wie LuH_2 , und nicht die Metalle entstehen. Als chemische Methode zur Reduktion eignet sich hingegen die Umsetzung der Metallhalogenide mit unedlen Metallen, z.B. mit den Alkalimetallen (Li-Cs). Die Methode der „Metallothermischen Reduktion“ geht auf Friedrich Wöhler, einen der engsten und lebenslangen Freunde von Justus Liebig, zurück. Er hat bereits 1827 auf diesem Wege das heute so wichtige Gebrauchsmetall Aluminium, Al, gewonnen.

Interesse an den Zwischenprodukten

Als Chemiker interessieren uns aber nicht die Metalle, sondern evtl. Zwischenprodukte, die auf dem Wege zwischen Metallhalogenid (z.B. PrCl_3) und Metall (Praseodym, Pr) gebildet werden (Abb.4). So entsteht bei der metallothermischen Reduktion von PrCl_3 mit dem Alkalimetall Lithium, Li, letztlich das „reduzierte“ Chlorid $\text{PrCl}_{2,33}$. Bei diesem handelt es sich um eine „Auffüllungs-Variante“ des PrCl_3 , dessen Aufbauprinzip („Struktur“) erhalten bleibt. Es werden lediglich noch vorhandene Oktaeder-Lücken mit „Praseodym“ gemäß $\text{Pr}_{0,3}\text{PrCl}_3$ aufgefüllt (Abb.5). Da „Praseodym“ als Pr^{3+} in die Lücken eingebaut wird, werden Elektronen frei: Der Stoff $\text{PrCl}_{2,33} \cong \text{Pr}_{0,3}\text{PrCl}_3$ ist metallisch.

Ein oft entscheidender Vorteil einer solchen Vorgehensweise besteht darin, daß man bei relativ tiefen Temperaturen ($\approx 500^\circ\text{C}$) aus einer Schmelze (LiCl , ...), in der die Teilchen eine hohe Mobilität besitzen, Einkristalle züchten kann, die sonst nur schwer zugänglich, für die Analyse (Charakterisierung) neuer Stoffe aber unverzichtbar sind. Werden im Reaktionsgemenge zusätzlich Elemente wie Kohlenstoff oder Wasserstoff angeboten, so können neue Stoffe mit geradezu phantastischen Zusammensetzungen und Strukturen gebildet werden, z.B. $\text{Li}_{0,3}\text{ErClH}_{0,7}$ (Abb.6) oder $\text{Cs}_2\text{Lu}_7\text{Cl}_{18}\text{C}$ (Abb.7), über deren Eigenschaften oder Verwendungsmöglichkeiten man noch nahezu nichts weiß.

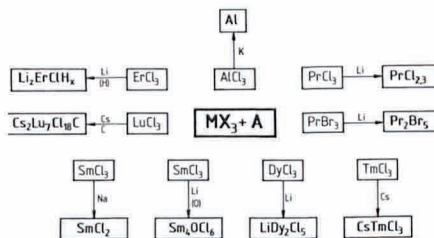


Abb.4: Die vielfältigen Möglichkeiten der „Metallothermischen Reduktion“ von Metallhalogeniden mit Alkalimetallen.

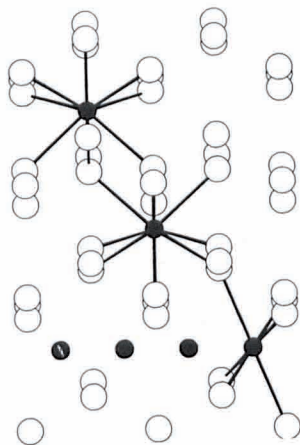


Abb.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{PrCl}_{2,33} \cong \text{Pr}_{0,3}\text{PrCl}_3$.



Zum Autor: Privatdozent Dr. Gerd Meyer, Institut für Anorganische Chemie II, erhielt für seine Arbeiten zur metallothermischen Reduktion von Halogeniden und die Tieftemperatursynthesen mit Ammoniumhalogeniden den mit 10 000 DM dotierten Preis der Justus-Liebig-Universität 1987.

Meyer ist einer der ganz wenigen, die sich innerhalb der Festkörperchemie für Phasenumwandlungen und die damit verbundene thermische Ausdehnung von Stoffen interessieren.

Meyers Talent, schwer zugängliche Stoffe zu synthetisieren und diese mit modernen Methoden aufzuklären, verdankt die Festkörperchemie tiefe Einblicke in die Chemie der komplexen Halogenide (z.B. Salze des Chlors und des Jods). Er hat Ende 1987 einen Ruf an die Universität Groningen/Niederlande erhalten.

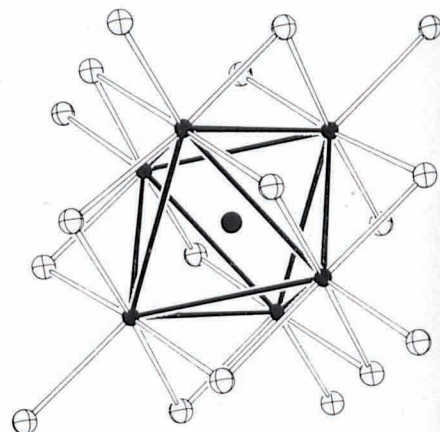


Abb.7: Der $\text{Lu}_6\text{Cl}_{18}\text{C}$ -Teil der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Lu}_7\text{Cl}_{18}\text{C}$.

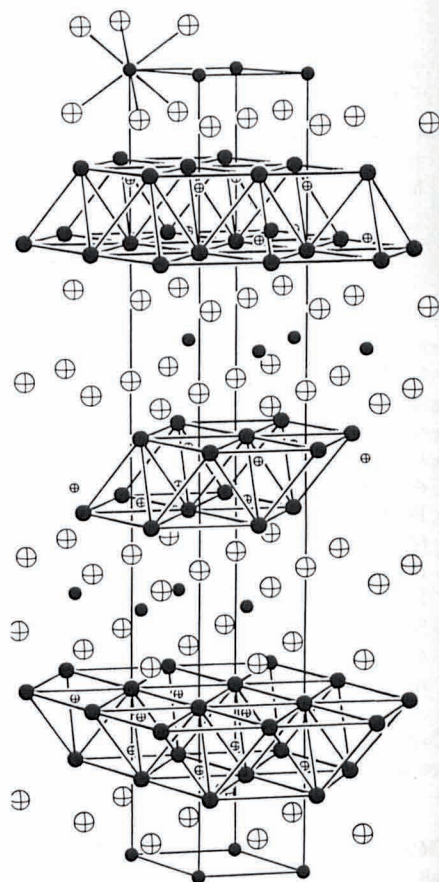


Abb.6: Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,3}\text{ErClH}_{0,7}$. • Li • Er ⊕ H ⊕ Cl.