

Abb. 1. Mit Zitronensäure-gestützter Sol-Gel-Synthese entsteht die phosphorhaltige ternäre MAX-Phase  $V_2PC$ .

## Blickpunkt Anorganik

# Zwischen flüssig und fest: Synthese ternärer Carbide und Nitride

Festkörperchemie umfasst schon lange mehr als diffusionsgesteuerte Reaktionen zweier oder mehrerer Festkörper. Insbesondere nasschemisch gestützte Hybridmethoden steigern stetig Phasenvielfalt und -kontrolle. Dies zeigt sich vor allem bei carbidischen und nitridischen Materialien.

**F**estkörperchemie bedeutet für viele Menschen diffusionsgesteuerte Reaktionen fester Reaktionspartner: shake-n-bake. Die Reaktionen laufen häufig bei Temperaturen über  $1000\text{ °C}$  ab und dauern mehrere Stunden bis hin zu Wochen. Diese klassischen Hochtemperatur-Festkörperreaktionen

waren und sind wertvoll, dennoch ist ihre Zeit- und Energieeffizienz verbesserungswürdig.

Außerdem beschränkt die thermodynamische Reaktionsführung die chemische Vielfalt, und Morphologie oder Partikelgröße lassen sich schwer einstellen.

Festkörpersynthese funktioniert jedoch auch nasschemisch. Populär ist die Sol-Gel-Synthese, die aus dem 19. Jahrhundert stammt. Wie sich damals bei der Synthese von Alkoxiden zeigte, bildet  $SiCl_4$  ein Gel, sobald es mit Luft in Kontakt kommt.<sup>1)</sup> Nicht der Sauerstoff verursacht die Gelbildung, sondern die Luftfeuchtigkeit. Diese hydrolysiert das  $SiCl_4$ , gefolgt von Kondensation des Präkursors.

### Sol-Gel-Synthese

Von diesem historischen Beispiel abgeleitet lässt sich die Sol-Gel-Synthese in drei Schritte unterteilen. Der erste Schritt ist die Entstehung des Sols, einer kolloidalen Dispersion. Dabei werden Alkoxide hydrolysiert und partiell kondensiert. Der zweite Schritt ist die Gelbildung durch Polykondensationen. Es bilden sich Metall-Oxo-Metall- oder Metall-Hydroxy-Metall-Bindungen. Im letzten Schritt wird das Gel getrocknet oder bei über  $700\text{ °C}$  kalziniert, um die Zwischenstufe in das Produkt umzuwandeln.<sup>2)</sup> Diese Art sauerstoffbasierter Sol-Gel-Synthese ist am weitesten verbreitet und wird vor allem genutzt, um  $TiO_2$ -Nanopartikel herzustellen:<sup>3)</sup> für Photokatalysato-



Christina Birkel ist Professorin an der Arizona State University, USA, und Kooperationsprofessorin an der TU Darmstadt, wo sie das Gebiet der anorganischen Festkörper- und Materialchemie vertritt. Niels Kubitzka hat im Jahr 2023 bei Birkel in Darmstadt promoviert und arbeitet seit Anfang 2024 als Postdoktorand in einem Sonderforschungsbereich zu magnetischen Materialien, an dem Birkel beteiligt ist.



Dies ist der letzte Beitrag Christina Birkels zur Serie Blickpunkt Anorganik; seit Juni 2024 verfasste sie ihn im Wechsel mit Simon Krause.

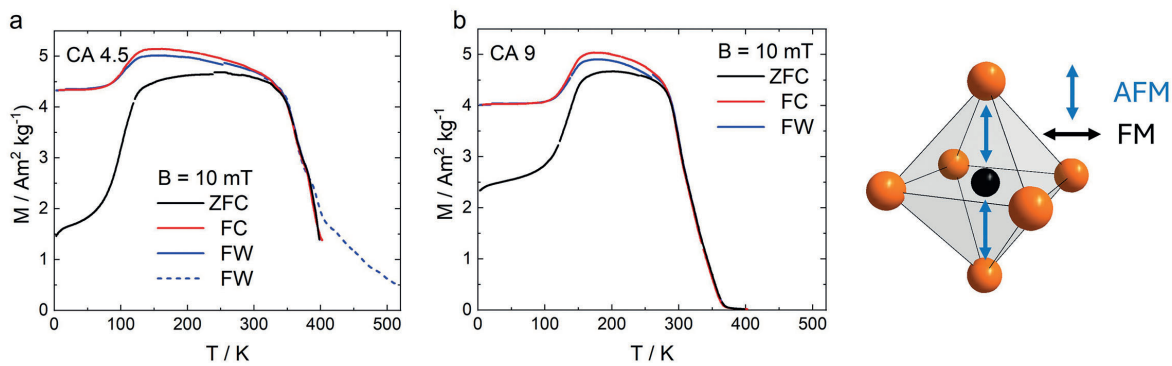


Abb. 2. Magnetische Messungen an Sol-Gel-synthetisierten  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ -Proben (Zero field-cooled (ZFC), field-cooled (FC) und field-warmed (FW) Messungen in  $B = 10 \text{ mT}$ ). a)  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ -Sol-Gel-Probe, die mit 50 Prozent weniger Zitronensäure hergestellt wurde als die Probe in b). Wie die Kurven zeigen, wurde gezielt die ferromagnetische Ordnung im System beeinflusst. Sie resultiert aus den Besetzungsunterschieden des Kohlenstoffs im dargestellten Oktaeder der Elementarzelle. Schwarz: Kohlenstoff, orangefarben: Mangan.

ren<sup>4)</sup>, als Coating-Material, als elektronische Bauteile oder zum Abbau von Schadstoffen.<sup>5)</sup>

Inzwischen gibt es auch Sol-Gel-Ansätze, mit denen sich carbidische und (carbo-)nitridische Materialien herstellen lassen. Dabei sind zwei Methoden besonders wichtig: die Zitronensäure- und die Harnstoff-gestützte Sol-Gel-Synthese.

### Sol-Gel-Synthese mit Zitronensäure

Bei einer Sol-Gel-Synthese werden Zitronensäure und Metallsalze, überwiegend Nitrate, in Wasser gelöst. Die Reaktionslösung, hier Sol genannt, wird anschließend erhitzt, die Zitronensäure verknüpft Metallzentren und formt als Chelatbildner ein Gel. Der Vorteil dieser Methode liegt bei der Kalzinierung: Sie beeinflusst je nach Atmosphäre, welches Produkt entsteht. In einer Sauerstoffatmosphäre ist ein oxidisches Produkt zu erwarten. Liegen jedoch Inertbedingungen mit beispielsweise Argon vor, fungiert die Zitronensäure als Kohlenstofflieferant, und es bilden sich carbidische Materialien.<sup>2)</sup>

Beim Reaktionsverlauf handelt es sich dann um eine carbothermische Reduktion. Dies zeigte sich anfangs an binären carbidischen

Systemen,<sup>6)</sup> gilt aber ebenso für ternäre Verbindungen. Besonders bei der Materialklasse der MAX-Phasen (*Nachr. Chem.* 2024, 72(12), 50)<sup>7)</sup> wurden diese Methoden in den letzten Jahren angewandt.

MAX-Phasen sind ternäre hexagonal geschichtete Carbide und Nitride, die keramische und metallische Eigenschaften vereinen. Siebert et al. synthetisierten die MAX-Phase  $\text{Cr}_2\text{GaC}$  nahezu phasenrein durch eine Sol-Gel-Methode – in 5 h bei  $900^\circ\text{C}$ .<sup>8)</sup> Zum Vergleich: Die klassische Variante läuft 5 Tage lang bei  $1000^\circ\text{C}$ .<sup>9)</sup>

Die Synthese ist nicht auf das System  $\text{Cr}_2\text{GaC}$  beschränkt, sondern wurde auf weitere Phasen<sup>10)</sup> bis hin zu Phosphorverbindungen wie  $\text{V}_2\text{PC}$  ausgeweitet (Abbildung 1).<sup>11)</sup>

### Antiperovskite herstellen

Über Sol-Gel-Synthese mit Zitronensäure lassen sich neben MAX-Phasen ternäre funktionale carbidische Antiperovskitmaterialien herstellen.<sup>12)</sup> Zu diesen gehört  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ , das wegen seiner magnetostrukturellen Übergänge sowie schmalen Hystereseigenschaften interessant für die Magnetokalorik ist.

Die Sol-Gel-Methode ist hier eine effizientere Alternative zur etablierten kompressionsbasierten Kühltechnik.

Der Kühleffekt ist auf den magnetokalorischen Effekt zurückzuführen, definiert als reversible Änderung der Parameter Temperatur  $T$  und Entropie  $S$  abhängig von einem wechselnden äußeren Magnetfeld. Diese neue Technik ist einer der zentralen Aspekte des Sonderforschungsbereichs/Transregio SFB/TRR 270 der TU Darmstadt und Universität Duisburg-Essen. Darin wird das Hysterese-Design magnetischer Materialien für effiziente Energieumwandlung erforscht.<sup>13)</sup>

Die Sol-Gel-basierte Synthese von  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  ist ein Teilprojekt dieses Sonderforschungsbereichs. Neben

### AUF EINEN BLICK

Mit Zitronensäure- und Harnstoff-gestützter Sol-Gel-Synthese lassen sich carbidische und (carbo-)nitridische Materialien herstellen.

Werden dabei Reaktanden oder ihr Verhältnis zueinander verändert, können sich die funktionellen Eigenschaften der Produkte ändern.

Mit flüssigem Ammoniak lassen sich stickstoffhaltige Nanopartikel-Vorläufer synthetisieren. Aus diesen können ternäre Verbindungen mit definierter Morphologie und Partikelgröße werden.

Nanopartikeläre Intermediate können metastabile Produkte stabilisieren.

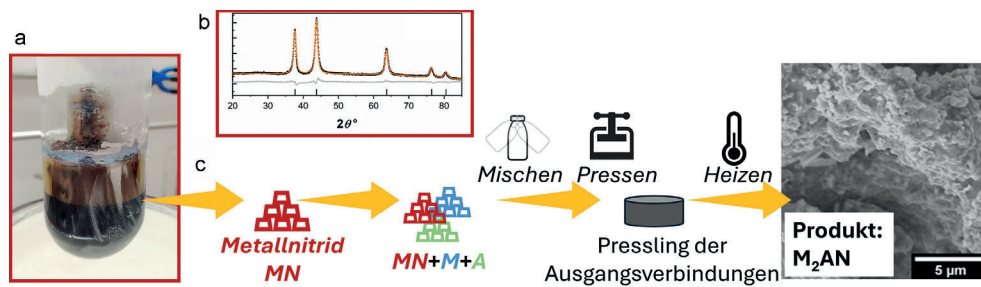


Abb. 3. Schema für Synthesen ternärer Nitride, unterstützt mit flüssigem  $\text{NH}_3$ : Zunächst werden binäre Nitride aus Metallhalogeniden hergestellt. a) Dann werden (Erd-)Alkalimetalle in  $\text{NH}_3(l)$  gelöst. Sie bilden Ionenpaare aus Kationen und solvatisierten Elektronen, was die Lösung verfärbt. Die Elektronen reduzieren die binären Nitride. b) Diese entstehen als Nanopartikel, erkennbar an den breiten Reflexen in der Röntgendiffraktometrie. c) Anschließend reagieren die binären Nitride (MN) mit Elementen (M, A) zur ternären Zielverbindung  $\text{M}_2\text{AN}$ .

den kürzeren Reaktionszeiten verglichen mit klassischen Methoden sind die Ausgangsstoffe leichter zu verarbeiten, weil die Prozesse lösungsmittelbasiert sind.

Es ist möglich, allein durch den Zitronensäuregehalt im Produkt dessen magnetische Eigenschaften zu beeinflussen (Abbildung 2, S. 69). Dies unterstreicht das Potenzial dieser Methode: Mit nur kleinsten Veränderungen der Syntheseparameter lassen sich funktionelle Materialeigenschaften kostengünstig, effizient und gezielt beeinflussen.

### Harnstoff als Gelbildner

Außer Zitronensäure eignet sich auch Harnstoff als Gelbildner bei der Sol-Gel-Synthese. Ein Beispiel ist die Harnstoff-Glas-Route, die erstmals Giordano, Antonietti et al. im Jahr 2008 beschrieben.<sup>14)</sup>

Da Harnstoff neben Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen noch zwei Stickstoffatome pro Formeleinheit enthält, lassen sich mit ihm nicht nur rein carbidische Materialien herstellen, sondern auch nitridische oder carbonitridische. Was entsteht, basiert einzig auf dem Verhältnis von Harnstoff zu Präkursoren.

Abgesehen davon gleichen sich die Reaktionsmechanismen beider Sol-Gel-Routen. Auch die Harnstoff-Glas-Route lässt sich als car-

bothermische Reduktionsreaktion verstehen.<sup>15)</sup> Reine ternäre Nitride oder Carbide sind, abgesehen von Mischkristallphasen binärer Carbide oder Nitride, bislang nicht dokumentiert. Die Sol-Gel-Produkte eignen sich als Vorläuferverbindungen ternärer carbonitridischer Strukturen. Dies zeigte sich bei den MAX-Phasen im System  $\text{V}_2\text{GaC}_{1-x}\text{N}_x$ .<sup>16)</sup> Rein nitridische Folgeprodukte lassen sich mit dieser Art Sol-Gel-Synthese nicht herstellen: Da Harnstoff Kohlenstoff enthält, entsteht amorpher Kohlenstoff, der in Folgereaktionen reagiert.

### Mit viel Stickstoff

Allgemein sind stickstoffhaltige oder vielmehr rein nitridische anorganische Verbindungen nur schwierig herstellbar. Dies liegt an der hohen Bindungsenergie des Stickstoffmoleküls, seinem gasförmigen Zustand unter Normalbedingungen und daran, dass Stickstoff nur langsam in nitridische Materialien wie binäre Nitride eindiffundiert.<sup>17)</sup> Dies spiegelt sich in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Hier sind mehr als 4000 ternäre oxidische Verbindungen gelistet, aber nur etwa 400 ternäre nitridische Verbindungen.

Um die Schwierigkeiten der Nitridsynthese zu umgehen, eignet

sich flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel und Reaktionspartner. Dessen Siedepunkt von etwa  $-33^\circ\text{C}$  lässt sich leicht durch gängige Kältebad-Kombinationen erreichen, etwa durch Isopropanol mit Trockeneis.

Flüssiger Ammoniak hat ähnliche Eigenschaften wie Wasser, es liegt etwa Autoionisation vor, und er löst anorganische Salze. Ein entscheidender Unterschied: Flüssiger  $\text{NH}_3$  löst Alkali- und Erdalkalimetalle ohne weitere chemische Reaktion. Dabei dissoziieren die Metalle in Kationen und solvatisierte Elektronen, wodurch sich der Ammoniak blau färbt. Je nach Konzentration der solvatisierten Elektronen reicht diese Färbung bis hin zu kupferfarben.<sup>18)</sup>

Die gelösten Metalle steigern das Reduktionspotenzial der Lösung. Hierdurch lassen sich Übergangsmetallsalze wie  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{CrCl}_3$  reduzieren, was in Verbindung mit dem flüssigen Ammoniak zu stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen führt.

### Von binär zu ternär

Die stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen werden typischerweise bei  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  kalziniert und dann zu nanopartikulären, phasenreinen binären Nitriden umgesetzt.<sup>19,20)</sup> Diese eignen sich wieder-

um als Vorläuferverbindungen, und zwar für ternäre Verbindungen. Da sie als Nanopartikel vorliegen, bilden sich feinere Morphologien und kleine Partikel der ternären Zielverbindungen (Abbildung 3).<sup>16)</sup>

Dieses Phänomen wurde zur Synthese von  $V_2GaN$  genutzt. Dieses entsteht bei der Reaktion von VN, das in  $NH_3$  hergestellt wurde, mit elementarem Vanadium und Gallium. Es bildet definierte Partikel im Gegensatz zu den großen Strukturen, die die klassische Festkörperreaktion liefert.<sup>16)</sup>

Zudem lassen sich durch Nanopartikel-Präkursoren metastabile Produkte stabilisieren. Das zeigte sich etwa bei der Synthese des nitridischen Antiperovskits  $Cr_3GeN$ : Es wurde erstmals im Jahr 2022 in seiner orthorhombischen Struktur synthetisiert.<sup>21)</sup>

- 1) I. Ebelmen, *Ann. Chem. Pharm.* 1846, 57(3), 319–355
- 2) A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horiz.* 2016, 3(2), 91–112
- 3) S. G. Ullattil, P. Periyat, in *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*; S. C. Pillai, S. Hehir, Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017, 271–283
- 4) U. G. Akpan, B. H. Hameed, *Appl. Catal. Gen.* 2010, 375(1), 1–11
- 5) C. Chang, S. Rad, L. Gan, Z. Li, J. Dai, A. Shahab, *NTREV* 2023, 12(1), 1–23
- 6) L. Zhao, K. Fang, D. Jiang et al., *Catal. Today* 2010, 158 (3–4), 490–495
- 7) C. Birkel, N. Kubitzka, *Nachr. Chem.* 2024, 72(12), 50–52
- 8) J. P. Siebert, L. Bischoff, M. Lepple et al., *J. Mater. Chem. C* 2019, 7(20), 6034–6040
- 9) S. Lin, P. Tong, B. S. Wang et al., *J. Appl. Phys.* 2013, 113(5), 053502
- 10) J. P. Siebert, K. Patarakun, C. S. Birkel, *Inorg. Chem.* 2022, 61(3), 1603–1610
- 11) J. Sinclair, J. P. Siebert, M. Juelsholt et al., *Inorg. Chem.* 2022, 61(43), 16976–16980
- 12) N. Kubitzka, P. Babaei, U. Wiedwald et al., *Chem. Mater.* 2023, 35(21), 9175–9181
- 13) [www.tu-darmstadt.de/sfb270/about\\_crc/index.en.jsp](http://www.tu-darmstadt.de/sfb270/about_crc/index.en.jsp)
- 14) C. Giordano, C. Erpen, W. Yao et al., *Nano Lett.* 2008, 8(12), 4659–4663
- 15) C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* 2011, 6(4), 366–380
- 16) N. Kubitzka, A. Reitz, A.-M. Zieschang et al., *Inorg. Chem.* 2022, 61(28), 10634–10641
- 17) A. L. Greenaway, C. L. Melamed, M. B. Tellekamp et al., *Annu. Rev. Mater. Res.* 2020, 51, 1–28
- 18) S. Hartweg, A. H. C. West, B. L. Yoder et al., *Angew. Chem.* 2016, 128(40), 12535–12538
- 19) B. Yuan, M. Yang, H. Zhu, *J. Mater. Chem. C* 2009, 24, 448–451
- 20) A.-M. Zieschang, J. D. Bocarsly, M. Dürrschnebel et al., *Chem. Mater.* 2018, 30(5), 1610–1616
- 21) A. Reitz, H. Pazniak, C. Shen et al., *Chem. Mater.* 2022, 34(23), 10304–10310

## Chirales Parkett und reduzierte Amide

**Selektiv Amide reduzieren** | Ein Kupfer(I)-Katalysator erkennt selektiv Amide und reduziert sie mit  $H_2$  zu Hydroxygruppen. Der Katalysator der Gruppen um Teichert und Breugst in Chemnitz besteht aus einem Kupfer(I)/N-heterocyclischen-Carben-Komplex und einer organokatalytischen Guanidin-Einheit. Das Guanidin sorgt unter anderem dafür, dass Amide bevorzugt reagieren, die Teil eines Heterocyclus sind. *ME*

*J. Am. Chem. Soc.*, doi: 10.1021/jacs.4c14174

### Molekül legt unregelmäßiges Parkett

| Ein Molekül von Schweizer und französischen Forschenden ordnet sich in Mustern an, die sich nie wiederholen. Das Molekül Tris(tetrahelicenbenzen) ( $t[4]HB$ ) ist chiral und wurde auf einer Silberoberfläche ausgebracht. Erwartet hatten die

Forschenden, dass sich beide Enantiomere abwechseln oder sich Gruppen derselben Händigkeit bilden – stattdessen entstanden Dreiecke, in denen jeweils erheblich mehr von einem Enantiomer steckt. Diese Dreiecke enthalten 2 bis 15 Moleküle pro Seite.

Die Molekülanordnung erinnert an das Einstein-Problem, das im Jahr 2022 gelöst wurde. Gesucht war dabei eine geometrische Form, die sich lückenlos durch Drehen, Spiegeln und Schieben aneinanderfügen lässt. Das Parkett der Chemiker:innen enthält aber Lücken zwischen den Dreiecken. Diese Defekte sind energetisch ungünstig, durch sie sind die Dreiecke jedoch dichter geordnet und kompensieren die Energieeinbuße. *LB*

*Nat. Commun.*, doi: 10.1038/s41467-024-55405-5

