Festkörperchemie 2009

Henning Höppe, Sylvio Indris, Jörn Schmedt auf der Günne

Spektroskopie und Chemie der Festkörper – wie ein Stein mit vielen Facetten: intelligente Synthesen, die mit den Aggregatzuständen flüssig, gasförmig oder fest spielen, anspruchsvolle Strukturanalytik, Dynamik und Reaktionskinetik, Theorie der chemischen Bindung, reine Grundlagenforschung und der von Gesellschaft und Politik geforderte Transfer in die Anwendung.

Spannung mit Tellur

◆ Mit der Fokussierung auf energierelevante Fragen hat die Forschung zu potenziellen Thermoelektrika an Fahrt aufgenommen. Das Forschungsfeld ist gekennzeichnet durch Dotierungen und Defekte, außerdem durch Materialien mit niedriger thermischer sowie hoher elektrischer Leitfähigkeit und mit hoher Thermospannung. Die Synthese homogener dotierter Festkörper ist anspruchsvoll, weil viele Systeme sich thermodynamisch stabilisieren können, indem sie in verschiedene Phasen zerfallen. Ähnlich anspruchsvoll ist deren strukturelle Analytik. Die Charakterisierung von potenziell mikroheterogenen Materialien profitiert von der Kombination zweier Arten von Sonden: solcher mit lokaler Auflösung und solcher, welche die gemittelte Struktur erfassen.

Halbleitende Telluride liegen ganz in diesem Trend und so sind Grin und Mitarbeiter im System Si-P-Te auf die Suche gegangen.[1] Dabei fanden und charakterisierten sie eine zu Na_8Si_{46} verwandte Verbindung der Zusammensetzung $Si_{46-x}P_xTe_y$ ($6{,}6(1) \leq y \leq 7{,}5(1)$, $x \leq 2y$). Sie lässt sich als kationisches Clathrat beschreiben. Bemerkenswert ist, dass die an sich diamagnetische Verbindung in der elektrischen Leitfähigkeit ein aktiviertes Verhalten zeigt. Sie ähnelt dadurch einem stark dotierten Halbleiter, was sich u. a. durch kleine, aber nachweisbare Abweichungen der Zusammensetzung von der einer einfachen Zintl-Klemm-Verbindung ($x = 2y$) verstehen lässt.

Im Phasendiagramm des Silberionenleiters $Ag_{10}Te_4Br_3$ haben Nilges et. al. vier Phasen identifiziert, bei denen die Temperatur Phasenübergänge induziert, die mit einer Änderung des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten einher gehen.[2] Der Vorzeichenwechsel entspricht dem von einem n- zu einem p- zu einem n-dotierten Halbleiter, also einem thermisch schaltbaren p-n-Übergang. Dieses ungewöhnliche Verhalten ließ sich durch Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (Abbildung 1) als reversibler inter-

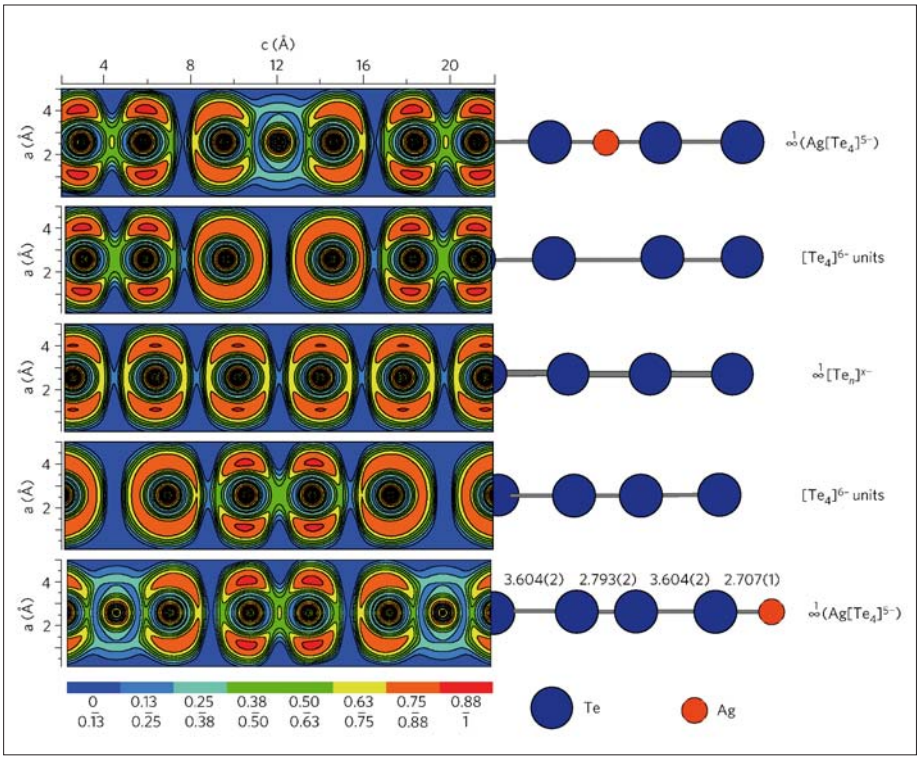

Abbildung 1: ELF-Analyse der polyanionischen Teilstruktur von $Ag_{10}Te_4Br_3$; innerhalb der Struktur $Ag_{10}Te_4Br_3$ kommt es durch Abstraktion von Ag-Ionen zur Bildung einer Kette äquidistanter Te-Atome;[2] dieses Tellurid ist sozusagen in der Lage sich selber zu dotieren.

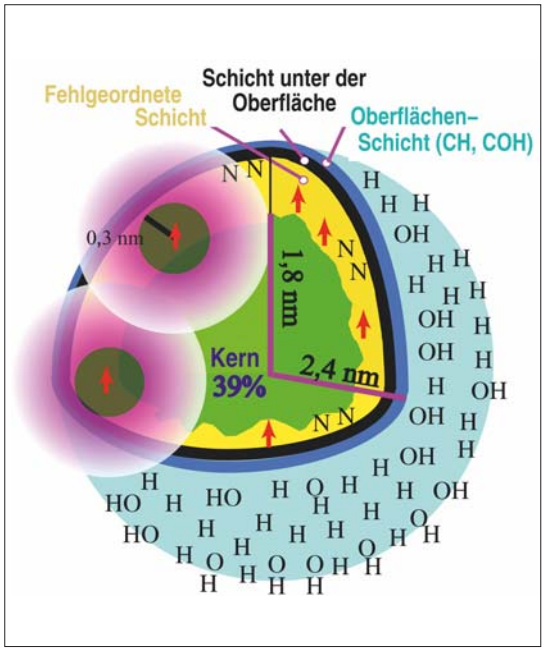

Abbildung 2: Strukturmodell für nanoskalige Diamantpartikel;[5] die Oberfläche ist partiell bedeckt mit Hydroxylfunktionen und ansonsten abgesättigt mit Wasserstoffatomen, darunter gibt es eine stickstoffdotierte Schicht und zusätzlich einige Farbzentren aufgrund von einsamen Elektronen von nicht abgesättigten Bindungen.

ner Redoxprozess erklären und durch ^{125}Te-Festkörper-NMR-Spektroskopie belegen.

Die NMR-Spektren profitieren von der hohen Auflösung der ^{125}Te-NMR, die einen chemischen Verschiebungsbereich von mehreren tausend ppm überdeckt. Dieser Segen wird jedoch schnell zum Fluch, wenn sich die Rotationsseitenbanden wegen der großen anisotropen Dispersion von vielen andersartigen Tellurumgebungen überlagern. Hier setzt eine Arbeit aus der Gruppe Schmidt-Rohr an:[3] Die Weiterentwicklung eines mehrdimensionalen Puls-NMR-Experiments ergibt ^{125}Te-MAS-Spektren, die Spektren bei unendlich hoher Probenrotationsfrequenz ähneln. Demonstriert wurde dies an Thermoelektrika wie Sb_2Te_3 oder $Ag_{0,53}Pb_{18}Sb_{1,2}Te_{20}$. In letzterem Fall ist so direkt Art und Häufigkeit der Fehlstellen sowie indirekt die Homogenität der Dotierung aus den ^{125}Te-Spektren ablesbar.

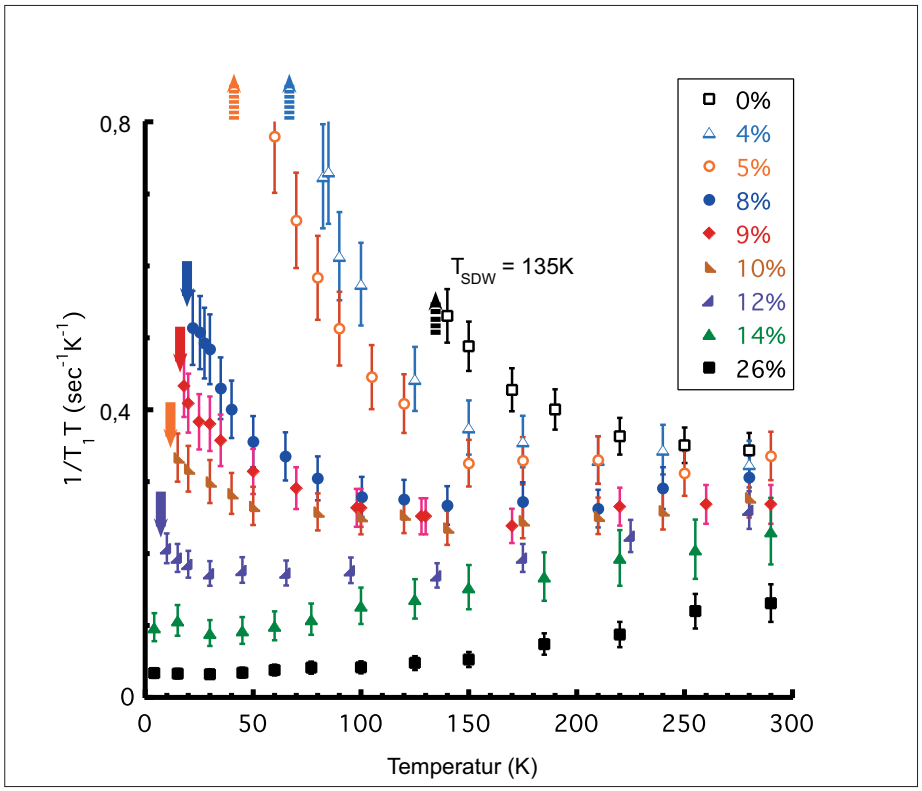

Abbildung 3: Spinfluktuationen in Eisenpnictidsupraleitern bestimmt aus der Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{75}As-NMR-Resonanzen;[10] mit zunehmender Dotierung beobachtet man wie sich zunächst stark Spinfluktuationen durch Ausbilden der Spindichtewelle bilden, bei höherer Dotierung und niedriger Temperatur kollabiert die Spindichtewelle und damit nimmt auch das Produkt aus Relaxationsrate mal inverse Temperatur.

Im Kleinen ist vieles anders

◆ Die Eigenschaften vieler makroskopischer Materialien sind bereits bekannt. In der nanoskaligen Chemie liegt der Reiz nun darin, durch Änderung der Morphologie und durch die großen Oberflächen bekannte Verbindungen quasi mit anderen Eigenschaften wieder zu entdecken und so neue Anwendungsbereiche zu erschließen. Gesucht sind effiziente Syntheserouten, aber auch analytische Methoden, um kolloidchemische Konzepte zu überprüfen und um deren Materialeigenschaften auf soliden strukturchemischen Grund zu bringen. Schließlich ist die Oberfläche eines kristallinen Nanopartikels nichts als eine große Fehlstelle.

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie nanoskaliger Objekte hat im letzten Jahr große Fortschritte gemacht, dokumentiert durch zwei Arbeiten an nanoskaligem kohlenstoffdotiertem Titanoxid TiO_2:C[4] und synthetischem Nanodiamant[5]. Kohlenstoffdotiertes Titanoxid TiO_2:C ist ein Photokatalysator; Oberflächenbelegung, Dotierung und Größe sind die Schlüsselgrößen für photochemisch oxidative Prozesse. Ein neuartiges NMR-Experiment machte es möglich, zu unterscheiden, ob die Kohlenstoffatome als Dotierung wie gewünscht tief im Innern der Partikel eingebaut werden oder als Schmutz nur die Oberfläche der Partikel bedecken. Damit lässt sich ermitteln, ob eine synthetische Dotierungsstrategie zum Ziel führt.

Synthetischer Nanodiamant ist ein kommerzielles Produkt, das bei der Explosion kohlenstoffhaltiger Sprengstoffe anfällt. An ihm kann man die Tücken der Strukturanalytik nanoskaliger Verbindungen demonstrieren: In einer NMR-Studie widerlegten Fang et. al einfache Strukturvorstellungen von nanoskaligem Diamant und entwarfen ein detailliertes Bild der Kern-Schale-Struktur dieses Materials (Abbildung 2).[5] U. a. erwies sich eine aromatische graphitartige Oberflächenbelegung, die verschiedentlich diskutiert wurde, als nicht zutreffend.

Die Morphologie der kristallinen Verbindungen von Au, CuS, γ-AlO(OH) und SnO_2 erweiterten Feldmann und Mitarbeiter um vollständig geschlossene, nanoskalige Hohlkugeln.[6] Solche Kugeln erhielten sie, indem sie Mizellen in Öl-Wassermischungen als Vorform verwendeten. So sorgten sie dafür, dass die Reaktanden an der Grenzfläche der Mizellen reagierten. Solche hohlen geschlossenen Container sind empfindliche Objekte, die sehr langsam getrocknet werden müssen, um beim Trocknen nicht aufzuplatzen.

Schaltbare Ferroelektrika

◆ Moderne Massenspeicher in Computern basieren oft auf den elektromagnetischen Eigenschaften multinärer anorganischer Verbindungen. Während bereits die Chemie von Substanzen mit langreichweitiger magnetischer Ordnung oder elektrischer Polarisation an sich spannend ist, gibt es auch Materialien, bei denen gleichzeitig Antiferromagnetismus und Ferroelektrizität auftreten – die Multiferroika. Es besteht ein erhebliches Interesse an Stoffen mit spontaner elektrischer Polarisation, bei denen sich durch Umpolen eines externen elektrischen Feldes die magnetischen Eigenschaften schalten lassen. So eine Materialklasse fanden Belik et al. unter den Perowskiten ABO_3 auf Basis von $In_{1-x}M_xMO_3$ (M = $Mn_{0.5}Fe_{0.5}$), wobei In^{3+} die A-Lage besetzt.[7] Bemerkenswert ist, dass es in dieser Substanz ohne einsame Elektronenpaare zu spontaner Polarisation kommt und sowohl die Neel- als auch die ferroelektrische Curie-Temperatur im Bereich der Raumtemperatur liegen. Prinzipiell kann also ein Bit Information, das in dieser Probe elektromagnetisch gespeichert ist, mit wenig Aufwand thermisch gelöscht werden.

Das Mysterium der neuen Hochtemperatursupraleiter

◆ Wie der Trendbericht des Jahres 2008 ausführte [s. *Nachr. Chem.* 2009, 57, 239], hat die neue Hochtemperatursupraleiterklasse der schichtförmig aufgebauten Eisenpnictide, entdeckt von Hideo Hosono, eine Lawine von Arbeiten in Physik und Chemie nach sich gezogen. In kurzer Zeit sind Sprungtemperaturen optimiert und extrem hohe kritische Felder bestimmt worden, waren Dutzende von Dotierungen getestet und ein ganzes Arsenal von Messmethoden auf diese neue Supraleiterklasse losgelassen worden. Warum ist das so? Während man sich einig ist, dass die supraleitenden Elektronen in den aus Fe-Atomen aufgebauten Schichten fließen, gibt es dennoch zahlreiche Ungereimtheiten und offene Fragen. Die Eisenpnictidsupraleiter unterscheiden sich in vielen Aspekten von den anderen bekannten Hochtemperatursupraleitern: So lassen sich die Cuprate als stark korrelierte Mott-Isolatoren beschreiben, wobei die lokalen Momente der Kupferatome durch Superaustausch verknüpft sind. Dagegen ist der Archetyp der Eisenpnictide metallisch und zeigt nur schwache magnetische Ordnung, er besitzt also alles andere als starke lokalisierte magnetische Momente. Dieser Konflikt wird noch dadurch verschärft, dass die Konzepte, die man zum Verständnis der Hochtemperatursupraleitung bei Cupraten entwickelt hatte, bei den Eisenpnictiden offensichtlich nicht greifen.[8]

In der Folge der ersten Sturm- und Drang-Phase gab es in der Forschung verstärkte Bemühungen um eine verlässliche experimentelle Basis. Weil die saubere Präparation der Sauerstoff enthaltenden, von $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ abgeleiteten Verbindungen nicht einfach ist, bietet es sich an, auf die sehr ähnlichen sauerstofffreien Eisenpnictide wie $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ auszuweichen.[9] Dieses lässt sich phasenrein und in Form von Einkristallen gewinnen. Kristallchemie, magnetische Struktur, Mößbauerspektren, spezifische Wärme und elektrischer Widerstand sind einige der Größen, die über einen weiten Temperaturbereich gemessen wurden. Typischerweise beobachtet man bei diesen Substanzen mit ab-

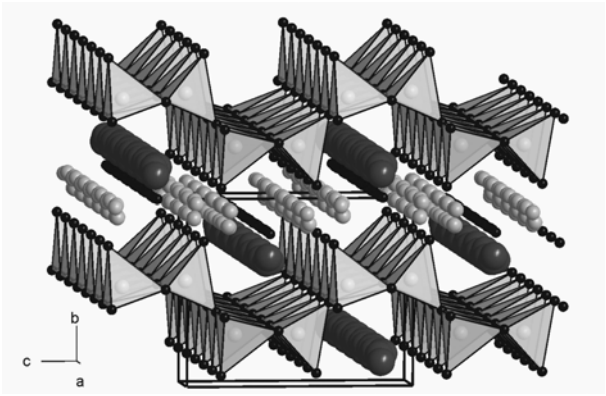

Abbildung 4: Die Kristallstruktur des grün leuchtenden Sialons $Sr_5Al_{5+x}Si_{21-x}N_{35-x}O_{2+x}:Eu^{2+}$ ($x \approx 0$).[12]

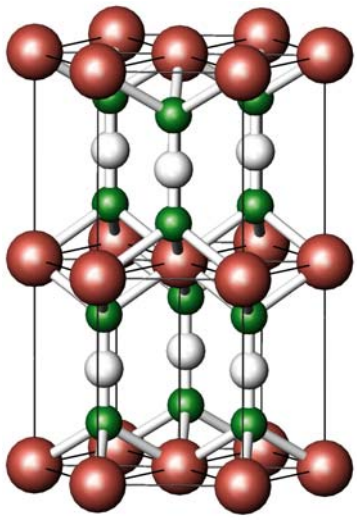

Abbildung 5: Kristallstruktur von Fe(NCN).[14]

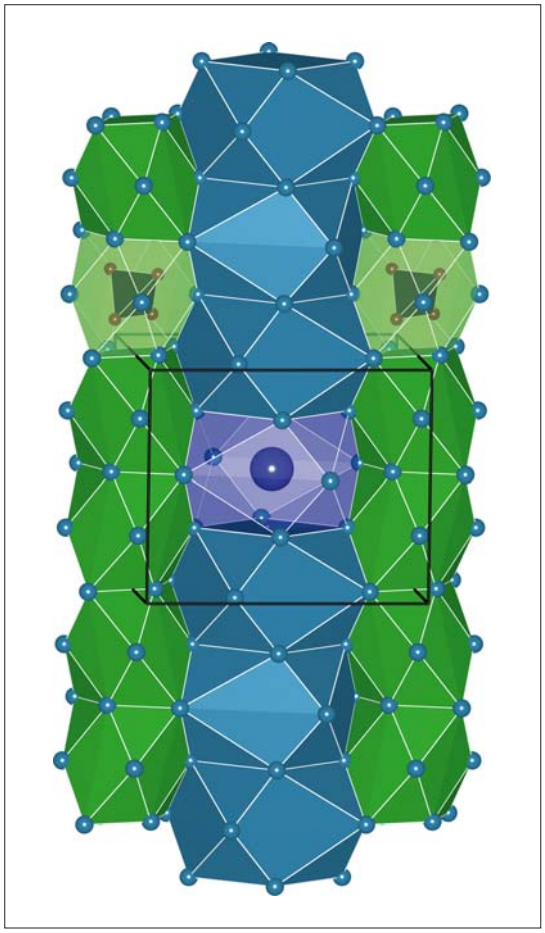

Abbildung 6: Kristallstruktur von Cs_9InO_4.[17)]

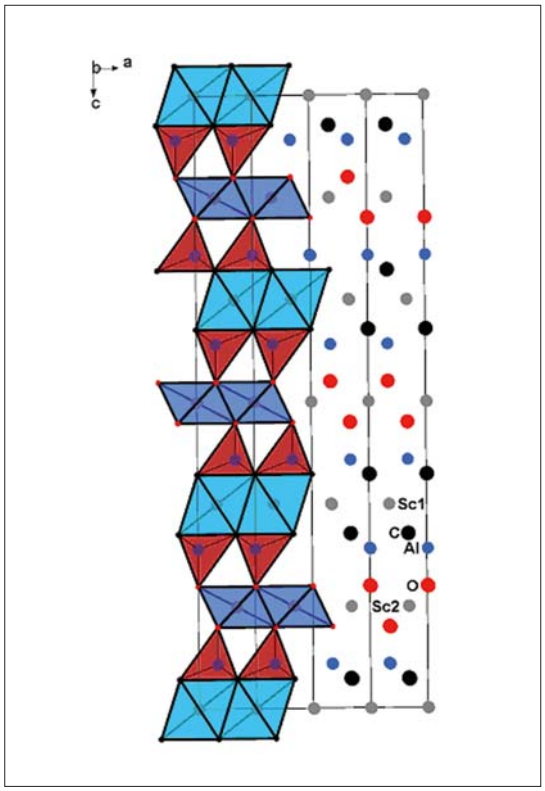

Abbildung 7: Kristallstruktur von ScAlOC.[18)]

nehmender Temperatur einen strukturellen und magnetischen Phasenübergang, unterhalb dessen sich eine Spindichtewelle aufbaut. Je nach Dotierung bricht diese bei noch tieferer Temperatur wegen langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung zusammen oder es kommt durch Cooper-Paare zur Supraleitung.

Ning et al. fanden mit der ^{75}As-NMR-Spektroskopie an Einkristallen von $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Hinweise,[10)] dass eine antiferromagnetische Spinfluktuation als Kleber fungiert, der die Cooper-Paare zusammenhält. Der Vorteil der NMR-Spektroskopie ist, das sich neben der Suszeptibilität, die lokal mit dem Knight-Shift am Ort der ^{57}As-Atome gemessen wird, auch die Spin-Fluktuationen der für die Supraleitung verantwortlichen Elektronen abbilden lassen. Letztere hängen mit dem Inversen des Produkts von Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der ^{75}As-Atomkerne und Temperatur zusammen (Abbildung 3). Starke Fluktuationen entstehen, wenn sich bei niedriger Temperatur und geringem Dotierungsgrad x eine Spindichtewelle unterhalb von 140 K ausbildet. Wenn das System hingegen bei niedriger Temperatur in einen ausgeordneten antiferromagnetischen Zustand einrastet oder wenn sich durch starke Dotierung die Spindichtewelle nicht ausbilden kann, steigt T_1 dramatisch ein. Tatsächlich korreliert die Stärke der antiferromagnetischen Spinfluktationen stark mit dem Dotierungsgrad der höchsten Sprungtemperatur, vorausgesetzt die Dotierung ist stark genug, um die Spindichtewelle zu unterdrücken.

Das Wechselspiel zwischen NMR-Spektroskopie und Supraleitung ist ein Beispiel dafür, wie sich Forschung aus sich selbst erneuert. Wenn sich die beobachteten kritischen Magnetfelder der Eisenpnictide für Anwendung nutzen lassen, wird die geknackte 1-GHz-Grenze des Jahres 2009 als bisherige Krone der Magnetforschung bald Geschichte sein. Dann sollten noch höhere Magnetfelder der NMR-Spektroskopie ungeahnte Möglichkeiten bieten.

Leuchtendes

◆ Über eine Synthese in ionischen Flüssigkeiten gelang es der Arbeitsgruppe Feldmann, rot lumineszierende Nanopartikel YVO_4:Eu darzustellen, die sich potenziell für die Medizin oder transparente Displays eignen. Die an diesen Teilchen bestimmte Quantenausbeute von etwa 18 % entspricht literaturbekannten Werten. Durch die Umhüllung der zunächst erhaltenen Leuchtstoffnanoteilchen mit einer 1 bis 2 nm dicken Schicht YF_3 steigerte sich dieser Wert aber auf mehr als das Doppelte.[11)] Diese Kern-Schale-Teilchen wurden ebenfalls durch Umsetzung in einer ionischen Flüssigkeit erhalten. Die Synthese in ionischen Flüssigkeiten gestattet Reaktionstemperaturen bis 200 °C und reduziert so die Zahl struktureller Defekte, was sich positiv in einer hohen Quantenausbeute äußert. Hinzu kommt, dass die Relaxation angeregter Zustände an der Oberfläche der Nanopartikel unterdrückt wird. Außerdem kommt die Synthese im Gegensatz zu den literaturbekannten ohne Template aus und ergibt sehr reine, wenig agglomerierte Produkte mit einer sehr engen Teilchengrößenverteilung.

Bei der Suche nach neuen Leuchtstoffen für weiße LEDs, bei denen die Emission einer blauen oder violetten LED durch Beschichtung mit Leuchtstoffen weißes Licht ergibt, wurde das neue nach Dotierung mit zweiwertigem Europium grün leuchtende Strontium-Sialon $Sr_5Al_{5+x}Si_{21-x}N_{35-x}O_{2+x}:Eu^{2+}$ ($x \approx 0$) dargestellt.[12)] Eine Besonderheit ist dabei das Anionennetzwerk. Es entsteht durch ungewöhnliches, kommensurables, aber ungeordnetes, Verwachsen sehr dichter, stark gewellter Dreierringschichten mit ungeordneten Sechserringschichten unterschiedlicher Translationslänge (Abbildung 4). Die zusätzlich beobachtete Stapelfehlordnung der beiden Schichten äußert sich in diffusen Streuanteilen, deren Interpretation in geschicktem Wechselspiel von Röntgenbeugung, Elektronendif-

fraktion und weiteren HRTEM-Untersuchungen gelang. Auf den neunfach koordinierten Strontiumlagen absorbieren die dotierten Eu^{2+}-Ionen im blauen bis ultravioletten Spektralbereich und emittieren grünes Licht.

Die einfache Umsetzung von Harnstoff mit elementarem Strontium oder Europium führt zur Darstellung phasenreiner Proben von $M(OCN)_2$(Harnstoff) (M = Sr, Eu). Ausgehend von diesen Harnstoff-Addukten lassen sich durch Tempern bei 240 °C phasenreine Proben der Cyanate $M(OCN)_2$ (M = Sr, Eu) darstellen, die sich erst jenseits von 500 °C zu entsprechenden Cyaniden zersetzen.[13] Die magnetischen Messungen an den rein paramagnetischen Verbindungen bestätigen, dass Europium als Eu^{2+} vorliegt. Als Leuchtstoffe kommen die mit Eu^{2+} dotierten $Sr(OCN)_2$:Eu und $Sr(OCN)_2$(Harnstoff):Eu nicht in Frage, weil die in beiden Fällen grüne Lumineszenz nur unterhalb von etwa –150 °C gefunden wird. Das Emissionsmaximum des ionogeneren $Sr(OCN)_2$:Eu liegt erwartungsgemäß bei kürzeren Wellenlängen und weist einen deutlich kleineren Stokes-Shift auf.

Stoffchemisches mit Ionen

◆ Chemisch eng verwandt mit den Oxiden und Hydroxiden sind die Pseudochalkogenide Dicyanamid beziehungsweise Hydrogendicyanamid. Fe(NCN) schließt die Reihe der bereits charakterisierten Verbindungen M(NCN) (M=Mn, Ni, Co und Cu) ab. Tiefrote Kristalle von Fe(NCN) werden bei der vorsichtigen Zersetzung von blass grünem $Fe(NCNH)_2$ ab etwa 660 K erhalten, welches seinerseits durch Fällung einer ammoniakalischen Fe^{2+}-Lösung mit Cyanamid gewonnen werden kann. Die Kristallstruktur von Fe(NCN) (Abbildung 5) leitet sich von NiAs ab, während diejenige des Bismonohydrogendicyanamids an die Rutil-Struktur erinnert. In beiden Verbindungen dominieren antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen.[14]

Schwarzes β-Ca_3N_2 ist über eine anspruchsvolle Synthese ausgehend von frisch destilliertem Ca und N_2 zugänglich und wurde schon vor gut achtzig Jahren erstmals erwähnt, seit letztem Jahr weiß man auch näheres über Struktur und Eigenschaften: Es kristallisiert in einer rhomboedrisch verzerrten anti-Korund-Struktur.[15] Messungen des elektrischen Widerstands zeigen Halbleitereigenschaften mit einer auf Defekte hindeutenden relativ hohen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Für die Erklärung der Defekte kommt die partielle Besetzung vorhandener Lücken in Frage. Die Berücksichtigung dieses Defektmodells unter Erhalt der Stöchiometrie führt zu einer berechneten Pseudo-Bandlücke, was den Messergebnissen deutlich besser entspricht als ein geordnetes Strukturmodell. Bei 810 K geht das metastabile Nitrid in die rotbraune, thermodynamisch stabile Modifikation α-Ca_3N_2 über, einem Halbleiter mit einer berechneten Bandlücke von 1,5 eV.

Dass starke elektronische Korrelationen auch in binären Alkalioxiden möglich sind, zeigen die Untersuchungen an Rb_4O_6 und Cs_4O_6. In beiden Oxiden liegen sowohl Peroxid- als auch paramagnetische Hyperoxidanionen vor. Die Gemischtvalenz des Sauerstoffs war durch Ramanspektroskopie nachweisbar. Die Spins der Hyperoxidionen sind aufgrund der relativen Anordnung in der Elementarzelle zueinander magnetisch frustriert, ein Phänomen, das man bislang nur von d- und f-Elektronen kannte.[16]

Orthometallate mit kleinen, hoch geladenen Anionen und großen, niedrig geladenen Kationen, sind kaum bekannt und ihre Existenz widerspricht der zweiten Pauling-Regel für Ionenkristalle. Einen möglichen Ausweg bieten metallische Substrukturen wie in dem höchst feuchtigkeitsempfindlichen Suboxoindat Cs_9InO_4, das in Form violetter bis bronzefarbener, tetragonaler Prismen gefunden wurde.[17] Hier treten wie in den Alkalimetallsuboxiden und -subnitriden neben-

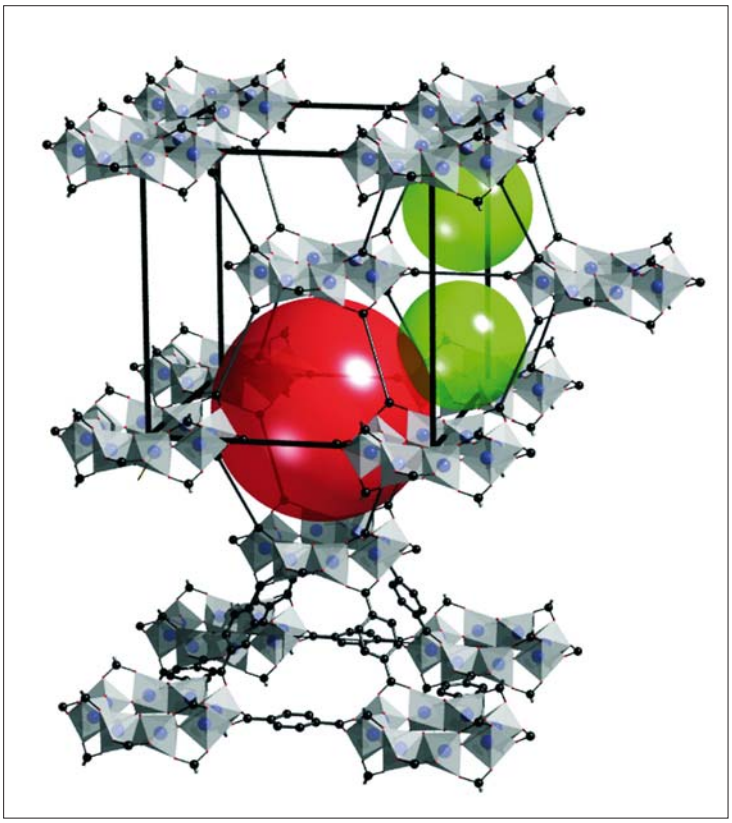

Abbildung 8: Veranschaulichung der Kristallstruktur von CAU-1, die großen Kugeln zeigen die Lage der großen Hohlräume an.[19]

einander metallische und ionogene Bereiche auf. Die phasenreine Synthese des bislang einzigen Cäsiumindats gelang ausgehend von elementarem Cs, Cäsiumoxid und In_2O_3. Der metallische Bereich befindet sich in vierfach überkappten indatzentrierten Würfeln, die über gemeinsame Flächen gemäß

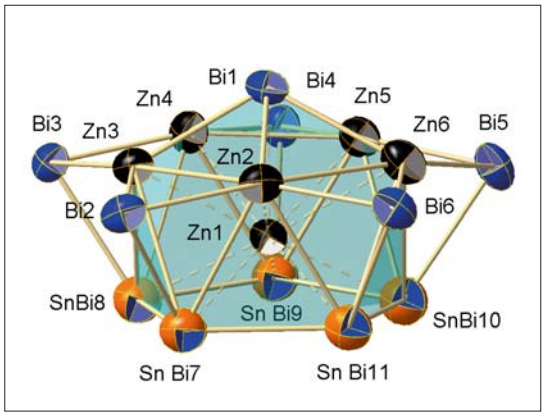

Abbildung 9: Seitenansicht des Clusteranions $[Zn@Zn_5Sn_3Bi_3@Bi_5]^{4-}$.[20]

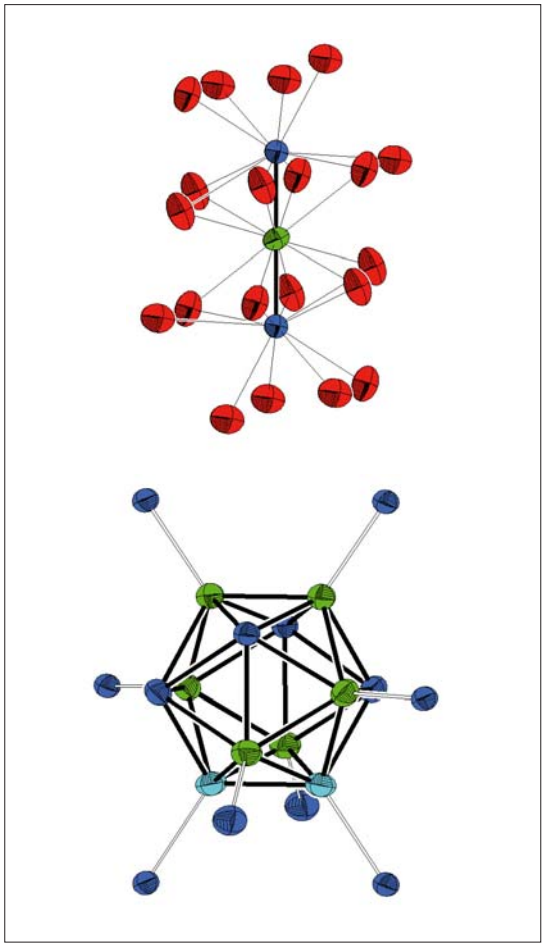

Abbildung 10: Das lineare $\{Sn\text{-}Zn\text{-}Sn\}^{6-}$-Ion und die ikosaedrische Einheit $\{Zn_7Sn_5\}$.[21]

$\{[(Cs^+)_4(Cs^+)_{8/2}](InO_4^{5-}) \cdot 3e^-\}$ zu Säulen kondensiert sind (Abbildung 6). Die Cs-Cs-Abstände benachbarter Säulen entsprechen denen im Metall, innerhalb der Säulen sind die Cs-Cs-Abstände deutlich größer.

Die Oxidcarbide des Scandiums bereichern die anorganische Festkörperchemie um eine neue Verbindungsklasse.[18] ScAlOC ist eine elektronenpräzise Verbindung und das erste Übergangsmetalloxidcarbid mit vollständig geordneter Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verteilung. Die schwarze Verbindung wurde über eine Hochtemperatursynthese aus Sc_2O_3 und Kohlenstoff in einer Aluminiumschmelze erhalten. Bandstrukturrechnungen ergeben eine indirekte Bandlücke von 0,6 eV und bestätigen die eindeutige Ausordnung von Kohlenstoff und Sauerstoff. ScAlOC besteht aus einer kubisch dichtesten Packung alternierender Kohlenstoff- und Sauerstoffschichten, deren oktaedrische Lücken von Sc und deren tetraedrische Lücken von Al besetzt sind (Abbildung 7). Sc findet sich somit in ScC_6- und in ScO_6-Oktaedern wieder, während Al ausschließlich gemäß $AlOC_3$ umgeben ist. Die ionogene Verbindung mit signifikanten kovalenten Bindungsanteilen ist zudem mit einer Knoop-Härte von 9,0 GPa vergleichsweise hart.

Bei kombinatorischen Ansätzen wurde ausgehend von Aminoterephthalsäure (H_2N-*bdc*H_2) und $AlCl_3$ in Methanol mit $[Al_4(OH)_2(OCH_3)_4(H_2N\text{-}bdc)_3] \cdot xH_2O$ das neue metallorganische Netzwerk (MOF) der Bezeichnung CAU-1 gefunden. Seine Kristallstruktur ließ sich aus hochaufgelösten Pulverdaten bestimmen.[19] CAU-1 ist bis 580 K stabil und aus $\{Al_8(OH)_4(OCH_3)_8\}^{12+}$-Einheiten aufgebaut. Diese sind über zwölf Aminoterephthalsäureanionen vernetzt und schließen tetraederähnliche (Innendurchmesser etwa 0,5 nm) sowie oktaederähnliche Hohlräume (Innendurchmesser etwa 1,0 nm) mit einer Langmuir-Oberfläche von $1700\,m^2 \cdot g^{-1}$ ein (Abbildung 8).

Intermetallisches

◆ Schwarze Kristalle von $[K([2.2.2]crypt)]_4[Zn@Zn_5Sn_3Bi_3@Bi_5] \cdot ½en \cdot ½tol$ *(1)* (mit *en*=1,2-Diaminoethan, *tol*=Toluol) entstehen neben braunen Kristallen von $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_7Bi_2] \cdot en \cdot tol$ *(2)* bei der Reaktion von $[K([2.2.2]crypt)]_2[Sn_2Bi_2] \cdot en$ mit $ZnPh_2$ in 1,2-Diaminoethan. *(2)* enthält den neuen, zu Pb_9^{4-} isoelektronischen, neunatomigen Käfig $[Sn_7Bi_2]^{2-}$ mit statistischer Fehlordnung der Schweratome. Bedeutender ist jedoch das in *(1)* enthaltene diamagnetische $[Zn@Zn_5Sn_3Bi_3@Bi_5]^{4-}$, ein ternäres, intermetalloides Cluster-Zintlanion (Abbildung 9, s. auch Trendbericht Anorganische Chemie, S. ❑❑❑). Das pentagonale Antiprisma aus jeweils fünf Zn- und statistisch fehlgeordneten (3Sn/2Bi)-Atomen wird dabei von einem Bi-Atom über der pentagonalen Zn-Fläche sowie fünf weiteren Bi-Atomen über den zinkseitigen Dreiecksflächen überkappt. Die quantenchemische Betrachtung zeigt, dass sich beide Hauptgruppenmetalle annähernd gleich verhalten. Bi kann dabei aber im Gegensatz zu Sn noch zusätzliche Liganden beisteuern und trägt tendenziell die negativen Ladungen des Nido-Clusters, dessen Elektronenzahl mit den Wade-Mingos-Regeln in Einklang steht.[20]

Aus den Elementen wurden neue nach dem Zintl-Klemm-Konzept beschreibbare Phasen dargestellt. Die schwarzen Verbindungen $Na_6[ZnSn_2]$ und $Na_{4,24}K_{1,76(1)}[ZnSn_2]$ kristallisieren in jeweils neuen Strukturtypen und enthalten die bislang unbekannte lineare $\{Sn\text{-}Zn\text{-}Sn\}^{6-}$-Einheit. Sie ist in der Kristallstruktur nur von Alkalimetallionen umgeben (Abbildung 10). Rechnungen weisen auf signifikante kovalente Bindungsanteile zwischen den Schweratomen dieses 16-Elektronen-Ions hin, das formal isoelektronisch mit CO_2 ist. Silbern schimmerndes $Na_{20}[Zn_8Sn_{11}]$ enthält als ungewöhnliches und neues Strukturmotiv ikosaedrische Anionen der Zusammensetzung $\{Zn_7Sn_5\}$ (Abbildung 10).[21]

Bei der Reaktion von SnI_2 mit SnI_4 in der ionischen Flüssigkeit

$[NMe(n\text{-}Bu)_3][N(Tf)_2]$ bildet sich bei 120 °C ein gemischtvalentes Zinnsalz. In ihm liegen bislang unbekannte trigonal bipyramidale $[SnI_5^-]$-Anionen neben den ebenfalls neuen als Kronenether-Addukt stabilisierten Kationen $Sn_2I_3^+ \cdot 2(18\text{-Krone-}6)$ vor. Oberhalb von 100 °C sublimiert das Salz der Summenformel $Sn_3I_8 \cdot 2(18\text{-Krone-}6)$ unzersetzt.[22)]

Neben den gemischtvalenten Alkalimetalloxiden und dem soeben beschriebenen gemischtvalenten Zinnsalz wurde im vergangenen Jahr auch $La_3Fe_{2\text{-}d}S_7$ ($d \approx 0{,}04$), das gemischtvalentes Eisen enthält, erstmals umfassend charakterisiert.[23)] Dabei stehen die Mößbauer-Spektren der polar in $P6_3$ kristallisierenden Verbindung mit der röntgenographisch bestimmten leichten Unterbesetzung der Eisen(II)-Lagen in Einklang. Erwartungsgemäß finden sich die Fe^{II} in den teilweise leeren und über gemeinsame Flächen verknüpften Oktaederlücken und die Fe^{III} in den kleineren Tetraederlücken wieder. Die Bandstrukturrechnungen lassen eine eindimensionale Leitfähigkeit entlang der Oktaederstränge erwarten, die bei der beobachteten Teilbesetzung lediglich Halbleiterverhalten ergibt.

Sehr anspruchsvoll ist die Synthese der ersten Lewis-Donor-Akzeptor-Komplexe von polykationischen Clustern aus Tellur mit Dicyan.[24)] $Te_6[AsF_6]_4 \cdot 1{,}5C_2N_2$ und $Te_4[AsF_6]_2 \cdot C_2N_2$ entstehen durch direkte Umsetzung von Tellur mit AsF_5 in flüssigem SO_2 bei Gegenwart von Dicyan. Lezteres erweist sich somit gegenüber den trigonal prismatischen Te_6^{4+} und den quadratisch planaren Te_4^{2+} als stärkerer Donor als SO_2, den Nachweis hierfür liefern Ramanspektren.

$K_3(P_3H_2) \cdot 2{,}3NH_3$ und $Rb_3(P_3H_2)NH_3$ wurden durch direkte Reduktion weißen Phosphors bei –78 °C mit Kalium bzw. durch die Reaktion von Rubidium mit gelöstem P_2H_4 in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Kristallzucht der Rubidiumverbindung erforderte ein Jahr Geduld. Der Bindungswinkel des gewinkelten *catena*-Dihydrogen-Triphosphids – erstmals ohne organische Liganden – liegt bei 112 bis 116 °.[25)]

Gasspeicherung in metallorganischen Gerüsten

◆ Ein besonderes Augenmerk bei Brennstoffzellensystemen liegt auf der Speicherung des Wasserstoffs. Wenzel et al. stellten ein neues Materialsystem zur Wasserstoffspeicherung vor und diskutierten Strategien, um diese Systeme zu optimieren.[26)] Da gasförmiger Wasserstoff bei hohen Drücken (bis zu 700 bar) und flüssiger Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen (–250 °C) gespeichert werden muss, gibt es bei diesen Systemen Probleme bei Sicherheit, Handhabung, Isolation und Leckraten. Bei flüssigem Wasserstoff kommt noch erschwerend die ungünstige Preis- und Energiebilanz hinzu. ➜

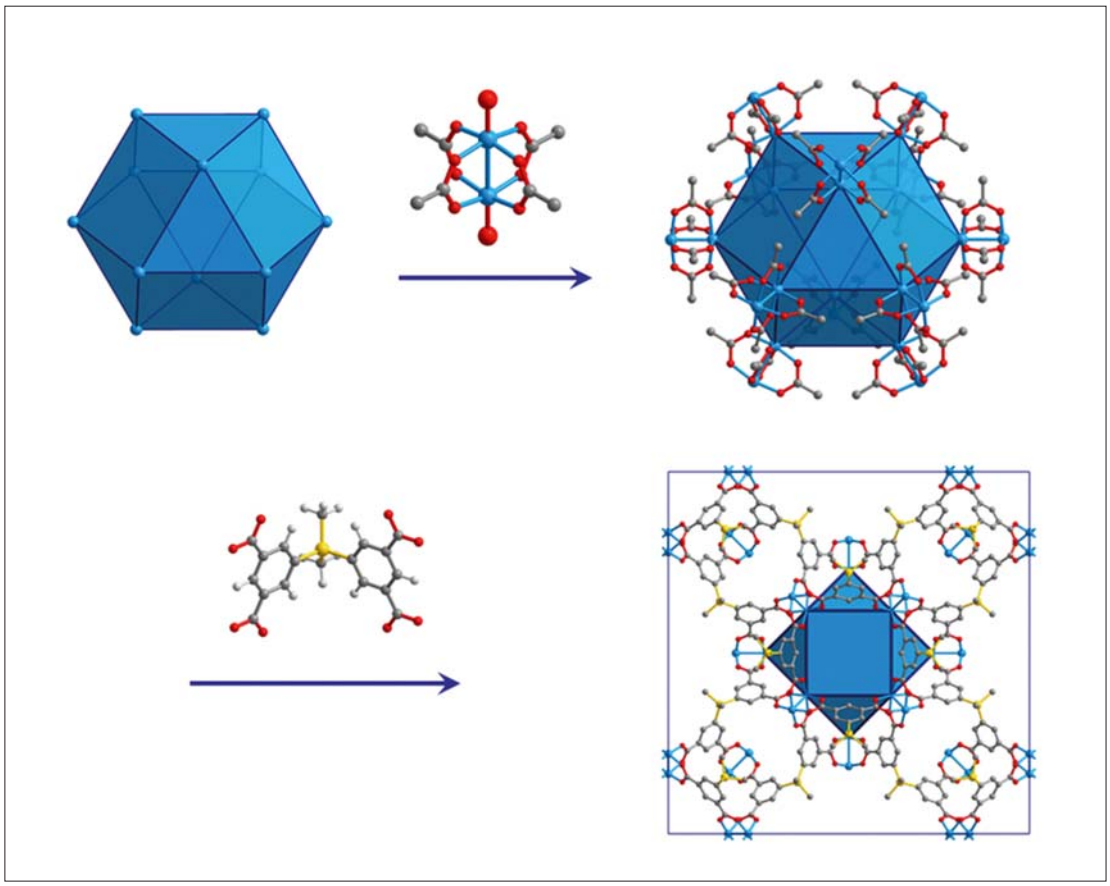

Abbildung 11: Der Aufbau von PCN-12-Si: Di-Kupfer-Schaufelrad-Einheiten als sekundäre Baugruppen besetzen die Ecken eines Kuboktaeders während 24 Isophtalatgruppen die Kanten bilden.[26)] Unten rechts ist die gesamte Einheitszelle entlang der c-Achse abgebildet.

Metallorganische Gerüststrukturen (metal-organic frameworks, MOFs) als Unterklasse der anorganisch-organischen Hybridfestkörper sind aufgrund ihrer hohen Porosität und großen spezifischen Oberfläche eine vielversprechende Alternative. Ein weiterer Vorteil dieser Materialklasse besteht in der Flexibilität: Unterschiedliche Metalloxidcluster sind mit verschiedenen organischen Linkern kombinierbar und so lassen sich die makroskopischen Eigenschaften optimieren.

In den MOF-Strukturen wird der Wasserstoff hauptsächlich über Physisorption gespeichert. Somit bieten diese Materialien Vorteile gegenüber Metallhydriden, die relativ hohe Temperaturen benötigen, um Wasserstoff freizusetzen. Die Bindungsenergie des Wasserstoffs in MOF-Strukturen liegt bisher bei etwa 4 bis 8 $kJ \cdot mol^{-1}$ und eine effiziente Speicherung erfordert es daher, diese Systeme zu kühlen. Theoretische Abschätzungen zeigen, dass eine Bindungsenergie von etwa 15 $kJ \cdot mol^{-1}$ optimal wäre, um den Wasserstoff bei Raumtemperatur und Drücken zwischen 1,5 und 20 bar speichern zu können. Um eine stärkere Bindung zu erreichen, können zwei Strategien verfolgt werden: Entweder werden die Porengrößen verkleinert und damit eine Wechselwirkung des H_2 mit mehreren Porenwänden ermöglicht oder der Einbau von ungesättigten Metallplätzen führt zu stärkeren Bindungsenergien. Den zweiten Ansatz verfolgten Wenzel et al. für das System PCN-12-Si (Abbildung 11). Der Austausch von C durch Si im Vergleich zum System PCN-12 führt durch eine höhere Polarisierbarkeit zur stärkeren Bindung des H_2. Die Struktur des Netzwerks ist bis 210 °C stabil, und bei 77 K lassen sich 2,6 Gew.-% H_2 bei 1 bar speichern. Dies gehört zu den fünf größten bisher publizierten Werten. Monte-Carlo-Simulationen zur Gasadsorption zeigen dabei, dass H_2 nicht nur an den Metallplätzen, sondern auch in kleinen Poren der Gerüststruktur gespeichert wird. Diese Simulationen sagen eine Kapazität von 5,5 Gew.-% bei 30 bar voraus.

Die Vielfalt der MOF-Strukturen wird noch dadurch erweitert, dass im Anschluss an die Synthese Modifikationsreaktionen durchgeführt werden können, die zu einer verbesserten Funktionalität der Materialien führen können. Ahnfeld et al. haben dies für das System MIL-53-NH_2 gezeigt (Abbildung 12),[27] indem sie es nach der Synthese mit Ameisensäure behandelten. Dieses System besitzt eine hohe thermische und chemische Stabilität und kann zur Speicherung von N_2 eingesetzt werden.

Neue Konzepte für Lithiumionenbatterien

◆ Aufgrund ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten werden Lithiumionenbatterien seit dem Jahr 1990 intensiv für die mobile Elektronik, z. B. in Mobiltelefonen, Digitalkameras und Notebooks, eingesetzt. Künftige Anwendungen zielen auf den Einsatz in elektrischen Fahrzeugen und in stationären Energiespeichersystemen. Dafür müssen die Energiedichten weiter erhöht und die Kosten gesenkt werden, ohne die hohen Ansprüche an die Sicherheitsstandards aufzugeben. In der Forschung versucht man auf der einen Seite, die Komponenten der Li-Ionenbatterie, also die Elektrodenmaterialien für Anode und Kathode sowie den Elektrolyt zu verbessern, andererseits aber auch die zugrunde liegenden chemischen Prozesse in situ analytisch zu erfassen und zu verstehen.

Gute Elektrolytmaterialien sollten eine hohe Li-Ionenleitfähigkeit bei geringer elektronischer Leitfähigkeit aufweisen. Deshalb werden bisher flüssige Elektrolyte oder Polymergele eingesetzt. Feste Elektrolyte bieten den Vorteil einer erhöhten Sicherheit, weil Zersetzungsreaktionen und erhöhte Dampfdrücke erst bei sehr hohen Temperaturen auftreten. Echelmeyer et al. untersuchten das neue Kompositsystem SiO_2/[BMIM]BF_4/LiTf ([BMIM]BF_4 = 1-bytyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborat, LiTf = Lithiumtrifluoromethansulfonat). In diesem System bewirkt das Silicatnetzwerk eine hohe mechanische Stabilität, während die ionische Flüssigkeit und das Lithiumsalz für eine hohe ionische Leitfähigkeit sorgen.[28] Festkörper-NMR-Spektroskopie an den Kernen ^{29}Si, ^{13}C, ^{19}F, ^{7}Li und ^{1}H kombiniert mit impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigte, dass die Mobilität der ionischen Flüssigkeit und des Li-Salzes – beides in den Poren des voll kondensierten Silicatnetzwerkes – mit dem Mengenverhältnis von [BMIM]BF_4 zu LiTf ansteigt: Die Leitfähigkeit erreichte bei Raumtemperatur Werte von einigen $mS \cdot cm^{-1}$.

Abbildung 12: Die Struktur von MIL-53-NH_2 mit MO_6-Oktaedern und Aminoterephthalsäure als Linkern.[27]

Wichtige Parameter für die Elektrodenmaterialien sind eine hohe Energiedichte, eine hohe Leistungsdichte, eine schnelle Li-Diffusion, eine hohe Zyklenbeständigkeit, geringe Kosten und eine gute Umweltverträglichkeit. Wagemaker et al. untersuchten das Spinell-System $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$,[29] in dem bis zu drei zusätzliche Li-Ionen pro Formeleinheit bei sehr guter Reversibilität eingebaut werden können. Mit ^{7}Li-NMR ließ sich zeigen, dass beim Einbau von Lithium Domänen mit einer Größe von etwa 9 nm auftreten. In ihnen sitzt das Li entweder auf tetraedrischen oder oktaedrischen Plätzen. Die Mobilität der Li-Ionen wurde mit zweidimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 13). Diese zeigt, dass die Korrelationszeiten der Li-Bewegung bei Raumtemperatur zwischen 10 und 30 ms liegen. Die Aktivierungsenergie für diese Bewegung beträgt 0,3 eV. Daraus ließ sich ein Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur von $4 \cdot 10^8\ m^2 \cdot s^{-1}$ abschätzen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im voll intercalierten $Li_7Ti_5O_{12}$ und komplett deintercalierten $Li_4Ti_5O_{12}$ die Li-Diffusion sehr viel langsamer ist. Dies deutet darauf hin, dass die lokale strukturelle Unordnung mit Li sowohl auf Oktaeder- als auch auf Tetraederplätzen eine wichtige Rolle spielt. Insgesamt bestätigen diese Untersuchungen frühere Diffraktionsexperimente, die auf das Vorliegen einer festen Lösung hinweisen.

Ein weiteres interessantes Elektrodenmaterial ist Zinn, welches bei Reaktion mit Li zu verschiedenen Li-Sn-Legierungen bis zu einer Maximalzusammensetzung $Li_{4,4}Sn$ umgesetzt wird. Dies entspricht einer sehr hohen spezifischen Entladekapazität von etwa $990\ mAh \cdot g^{-1}$. Das Hauptproblem besteht darin, dass dabei sehr große Volumenänderungen auftreten. Sie führen zu Kontaktierungsverlusten und damit zu einer sehr schlechten Zyklenstabilität. Ye et al. betteten Sn-C-Nanopartikel in Kohlenstoffnanoröhren ein, vermieden dadurch die Kontaktierungsverluste und verbesserten somit die Eigenschaften als Elektrodenmaterial drastisch.[30] Nanostrukturierte Partikel bieten dabei auch den Vorteil kurzer Diffusionspfade und hoher spezifischer Oberflächen. Sie ermöglichen so hohe Strom- und damit Leistungsdichten. Über mehrere hundert Zyklen war eine Kapazität von etwa $700\ mAh \cdot g^{-1}$ messbar. Dies Wert ist etwa doppelt so hoch wie der von Graphit, das bisher in Lithium-Ionen-Batterien verwendet wird.

Einen neuen, zukunftsweisenden Pfad beschritten Chen et al.:[31] Sie testeten redoxaktive organische Materialien als Li-Elektroden. Dies soll zu einer besseren Umweltverträglichkeit („Green Battery“) führen, da die Materialien prinzipiell aus erneuerbaren Rohstoffen in Wasser hergestellt werden können und damit eine günstige CO_2-Bilanz haben. Als Material wurde das Lithiumsalz des Tetrahydroxybenzochinon untersucht. Es zeigte sich, dass Li reversibel elektrochemisch abgespalten werden kann. Somit wäre der Einsatz in Li-Batterien möglich.

Eine gezielte Verbesserung der Elektrodenmaterialien ist nur über ein grundlegendes Verständnis der bei der Einlagerung und Freisetzung von Li^+ zu Grunde liegenden elektrochemischen Reaktionsmechanismen möglich. Deshalb wurden in den letzten Jahren neue In-situ-Methoden entwickelt, die Einblicke in die Batterien während des Betriebs ermöglichen. Eine hilfreiche Methode sind In-situ-Röntgenbeugungs-Untersuchungen, die Informationen über die Bildung neuer Phasen und über Änderungen der Gitterkonstanten liefern. Somit lassen sich bei neuen Materialien selbst komplexe Reaktionsmechanismen aufklären.

Bramnik et al. führten solche Messungen am Synchrotron für $LiCo_{0,6}M_{0,4}PO_4$ (M = Mn, Fe, Ni) durch.[32] Diese Materialien besitzen eine Olivinstruktur, welche während der Freisetzung von Li erhalten bleibt. Bei allen drei Systemen verläuft die Oxidation und Reduktion der Übergangsmetalle über eine zweistufige Reaktion entsprechend den Umsetzungen Co^{2+}/Co^{3+} und M^{2+}/M^{3+}. Dabei wurden beim Einbau von Li über einen großen Bereich von Li-Gehalten feste Lösungen, also ein einphasiger Mechanismus, nachgewiesen. ➜

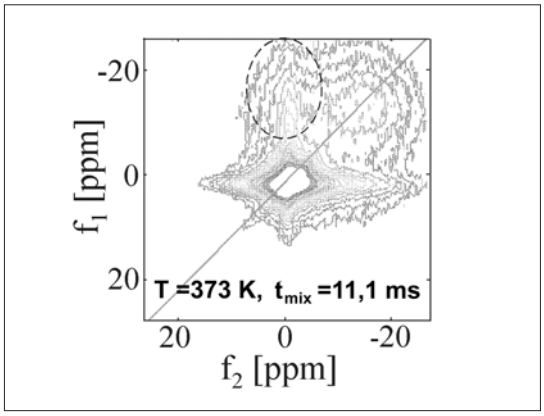

Abbildung 13: Das 2D-MAS-EXSY-^{7}Li-NMR-Spektrum von $Li_6Ti_5O_{12}$, welches den Austausch zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen offenbart.[29]

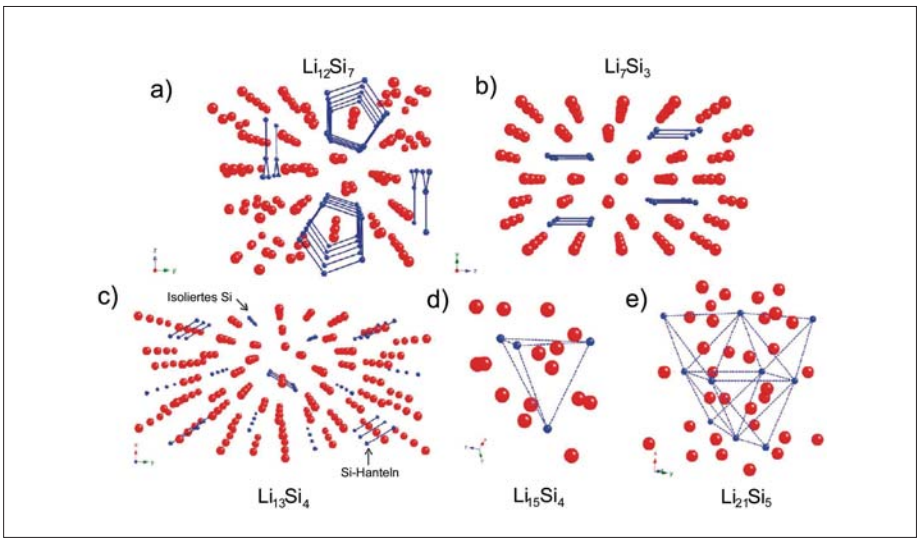

Abbildung 14: Die Strukturen der verschiedenen Li-Si-Legierungen, die während des Einbaus von Li in Si auftreten.[33]

Key et al. verwendeten In-situ-NMR-Untersuchungen, um die Änderungen der lokalen Struktur in Silicium-Elektroden während des Einbaus von Li zu studieren.[33] Sie führten sowohl ^{29}Si- als auch ^{7}Li-NMR-Messungen durch. Der Vergleich mit hochauflösenden Ex-situ-MAS-NMR-Experimenten bei unterschiedlichen Li-Gehalten zeigte, dass sich beim Einbau von Li zunächst Si-Cluster bilden. Diese Cluster brechen dann auseinander und schließlich liegen isolierte Si-Ionen vor (Abbildung 14). Weiterhin waren parasitäre Nebenreaktionen nachweisbar. Mit Carboxymethylcellulose als Binder lassen sich diese unterdrücken.

Neue Einblicke in Hochtemperatur-Reaktionen

◆ Brendt et al. verwendeten In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie, um die Ammonolyse von β-Ga_2O_3 zu α-GaN und die Oxidation von α-GaN zu β-Ga_2O_3 zu studieren.[34] Sie zeigten, dass die Spektren sich zu allen Zeiten als Überlagerung der Edukt- und Produktspektren darstellen lassen. Es treten also keine Zwischenprodukte auf. Die Kinetik der Ammonolyse lässt sich dabei mit einem Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Modell beschreiben. Im Gegensatz dazu verläuft die Oxidation von GaN über eine Core-Shell-Struktur mit wandernder Phasengrenze.

Henning Höppe, Jahrgang 1972, ist seit Herbst 2004 als Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Freiburg bei Harald Hillebrecht tätig. Im Wintersemester 2009/2010 vertritt er eine W3-Professur für Anorganische Chemie an der HU Berlin. Er studierte Chemie an der Universität Bayreuth und promovierte 2003 unter Anleitung von Wolfgang Schnick an der Universität München. Von 2003 bis 2004 arbeitete er als Postdoc mit Malcolm L. H. Green an der University of Oxford zusammen. Seine Arbeiten auf dem Gebiet optischer Funktionsmaterialien werden seit 2006 mit einem Liebig-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. **Jörn Schmedt auf der Günne**, Jahrgang 1972, übernahm im Jahr 2005 die Leitung einer Emmy-Noether-Gruppe an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Er studierte Chemie an der Universität Münster und promovierte 2000 bei Hellmut Eckert. Anschließend war er Postdoktorand bei Malcolm H. Levitt in Stockholm (2000 bis 2001) und hatte eine Teilgruppenleiterstelle im SFB 408 in Bonn (2002 bis 2005). Seine Gruppe untersucht anorganische fehlgeordnete Materialien (u.a. Glas, Nanopartikel, Polymere) u.a. mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie. **Sylvio Indris**, Jahrgang 1969, ist seit dem Dezember 2008 Leiter einer Nachwuchswissenschaftler-Gruppe am Forschungszentrum Karlsruhe im Bereich Lithium-Batterie-Forschung, gefördert durch das BMBF. Er studierte von 1990 bis 1996 Physik an der Universität Hamburg und promovierte im Jahr 2001 in physikalischer Chemie an der Universität Hannover. 2001 bis 2005 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, anschließend bis 2007 Postdoktorand an der State University of New York at Stony Brook (SUNYSB) in der Gruppe von Clare Grey. 2007 bis 2008 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Nanotechnologie des FZ Karlsruhe.

Literatur

1) *J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, U. Burkhardt, W. Schnelle, F. Haarmann, U. Schwarz, Yu. Grin, A. V. Shevelkov,* Inorg. Chem. *2009*, 48, *3720–3730.*
2) *T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J. M. Deckwart, M. Janssen, H.-D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Weihrich,* Nat. Mater. *2009*, 8, *101–108.*
3) *Y.-Y. Hu, E. M. Levin, K. Schmidt-Rohr,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *8390–8391*
4) *E. M. Rockafellow, X. Fang, B. G. Trewyn, K. Schmidt-Rohr, W. S. Jenks,* Chem. Mater. *2009*, 21, *1187–1197.*
5) *XiaoWen Fang, JingDong Mao, E. M. Levin, K. Schmidt-Rohr,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *1426–1435.*
6) *H. Gröger, F. Gyger, P. Leidinger, C. Zurmühl, C. Feldmann,* Adv. Mater. *2009*, 21, *1586–1590.*
7) *A. A. Belik, T. Furubayashi, Y. Matsushita, M. Tanaka, S. Hishita, E. Takayama-Muromachi,* Angew. Chem. *2009*, 121, *6233–6236.*
8) *I. I. Mazin, M. D. Johannes,* Nat. Phys. *2009*, 5, *141–145.*
9) *D. Johrendt, R. Pöttgen,* Physica C *2009*, 469, *332–339.*
10) *F. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, H.-H Wen,* Phys. Rev. Lett. *2010*, 104, *037001.*
11) *A. Zharkouskay, H. Lünsdorf, C. Feldmann,* J. Mater. Sci. *2009*, 44, *3936–3942.*
12) *O. Oeckler, J. A. Kechele, H. Koss, P. J. Schmidt, W. Schnick,* Chem. Eur. J. *2009*, 15, *5311–5319.*
13) *S. Pagano, G. Montana, C. Wickleder, W. Schnick,* Chem. Eur. J. *2009*, 15, *6186–6193.*
14) *X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski,* Chem. Eur. J. *2009*, 15, *1558–1561.*
15) *P. Höhn, S. Hoffmann, J. Hunger, S. Leoni, F. Nitsche, W. Schnelle, R. Kniep,* Chem. Eur. J. *2009*, 15, *3419–3425.*
16) *J. Winterlik, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, S. Medvedev, C. Felser, J. Kübler, C. Mühle, K. Doll, M. Jansen, T. Palasyuk, I. Trojan, M. I. Eremets, F. Emmerling,* Phys. Rev. B *2009*, 79, *214410.*
17) *C. Hoch, J. Bender, A. Simon,* Angew. Chem. *2009*, 121, *2451–2453.*
18) *M. Schroeder, H. Hillebrecht,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *12172–12179.*
19) *T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Ferey, J. Senker, N. Stock,* Angew. Chem. *2009*, 121, *5265–5268.*
20) *F. Lips, S. Dehnen,* Angew. Chem. *2009*, 121, *6557–6560.*
21) *S.-J. Kim, F. Kraus, T. F. Fässler,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *1469–1478.*
22) *M. Wolff, T. Harmening, R. Pöttgen, C. Feldmann,* Inorg. Chem. *2009*, 48, *3153–3156.*
23) *A. M. Mills, D. Bräunling, H. Rosner, W. Schnelle, C. P. Sebastian, R. Pöttgen, M. Ruck,* J. Solid State Chem. *2009*, 182, *1136–1141.*
24) *J. Beck, M. Zink,* Z. Anorg. Allg. Chem. *2009*, 635, *692–699.*
25) *F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, T. Klamroth, N. Korber,* Inorg. Chem. *2009*, 48, *1911–1919.*
26) *S. E. Wenzel, M. Fischer, F. Hoffmann, M. Fröba,* Inorg. Chem. *2009*, 48, *6559–6565.*
27) *T. Ahnfeld, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Ferey, N. Stock,* Inorg. Chem. *2009*, 48, *3057–3064.*
28) *T. Echelmeyer, H. W. Meyer, L. van Wüllen,* Chem. Mater. *2009*, 21, *2280–2285.*
29) *M. Wagemaker, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder,* J. Phys. Chem. B *2009*, 113, *224–230.*
30) *Y. Yu, L. Gu, C. Wang, A. Dhanabalan, P. A. van Aken, J. Maier,* Angew. Chem. *2009*, 121, *6607–6611.*
31) *H. Chen, M. Armand, M. Courty, M. Jiang, C. P. Grey, F. Dolhelm, J.-M. Tarascon, P. Poizot,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *8984–8988.*
32) *N. N. Bramnik, D. M. Tots, H. J. Hofmann, H. Ehrenberg,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2009*, 11, *3271–3277.*
33) *B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J.-M. Tarascon, C. P. Grey,* J. Am. Chem. Soc. *2009*, 131, *9239–9249.*
34) *J. Brendt, D. Samuelis, T. E. Weirich, M. Martin,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2009*, 11, *3127–3137.*