

Von salzartigen Metallen zu maßgeschneiderten Nanoteilchen

Kombiniert man Metalle, die gern Elektronen abgeben, mit solchen, die sie bereitwillig aufnehmen, entstehen ungewöhnliche Legierungen, die Charakteristika von Salzen und Metallen in sich vereinen. Die negativ geladenen Ionen darin bilden komplexe Aggregate, die sich vielfach abwandeln lassen – unter anderem zu Nanoteilchen mit exakt definiertem Aufbau und fein abstimmbaren Eigenschaften.

Von Stefanie Dehnen und Thomas F. Fässler

Metalle und Salze unterscheiden sich schon äußerlich stark. Die einen sind völlig undurchsichtig, glänzen und lassen sich verformen, während die anderen als Kristalle mehr oder weniger transparent erscheinen und zersplittern, wenn man mit dem Hammer darauf schlägt. Metalle leiten elektrischen Strom, wogegen Salze im festen Zustand Isolatoren sind. Auch chemisch bestehen große Unterschiede. Salze sind Verbindungen – in der Regel zwischen einem Metall und einem oder mehreren Nichtmetallen –, deren Komponenten in einem festen Mengenverhältnis zueinander stehen. Metalle liegen dagegen elementar vor oder sind, wenn es sich um Legierungen handelt, homogene Gemische mit meist hochgradig variablem Anteil der Bestandteile.

Die meisten Salze lösen sich in polaren Flüssigkeiten wie Wasser. Ein bekanntes Beispiel ist Natriumchlorid, gemeinhin als Kochsalz bekannt. Das Natrium hat darin ein Elektron pro Atom an das Chlor abgegeben. In der wässrigen Lösung sowie im Salzkristall liegen deshalb positiv geladene Natrium- und negative Chloridionen vor. Diese bilden im festen Zustand ein Ionengitter, während sie in der Lösung als frei bewegliche Kationen und Anionen auftreten und deshalb elektrischen Strom transportieren können.

Metalle enthalten dagegen keine unterschiedlich geladenen Atome. Vielmehr sind die Bindungselektronen gleichmäßig über den gesamten Festkörper verteilt. Auch in gängigen Legierungen wie Bronze oder Messing gibt es nur geringe Ladungsdifferenzen zwischen den Atomen – in diesem Fall Kupfer und Zinn beziehungsweise Zink. Deshalb lassen sich Metalle in üblichen Lösungsmitteln nicht lösen.

Diese scheinbar so klare Abgrenzung der beiden Stoffklassen wurde jedoch schon Ende des 19. Jahrhunderts erschüttert, als Fortschritte in der Kühltechnik erstmals die Möglichkeit eröffneten, Ammoniak zu verflüssigen, und Chemiker feststellten, dass sich bestimmte Metalle darin auflösen. Natrium bildet dabei tiefblaue Lösungen. Im Jahr 1891 fügte Alexandre Joannis (1857–1931) Blei als zweites Metall hinzu und stellte fest, dass es sich ebenfalls auflöst, wobei die Farbe von Blau nach Grün umschlägt. An solchen Lösungen führte Charles A. Kraus (1875–1967) zu Anfang des 20. Jahrhunderts elektrochemische Untersuchungen durch und stellte verblüfft fest, dass sie sowohl positiv als auch negativ geladene Metallionen enthielten. Bei letzteren müsse es sich, so die Schlussfolgerung des Forschers, um Bleiatome handeln, die Elektronen vom Natrium aufgenommen haben.

Waren schon negativ geladene Metallionen höchst ungewöhnlich, so stellte sich die noch interessantere Frage nach der Natur des Feststoffs, der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückblieb. Handelte es sich um eine gewöhnliche Legierung aus Natrium und Blei oder um ein aus Ionen

AUF EINEN BLICK

ZAUBERHAFT ZINTL-PHASEN

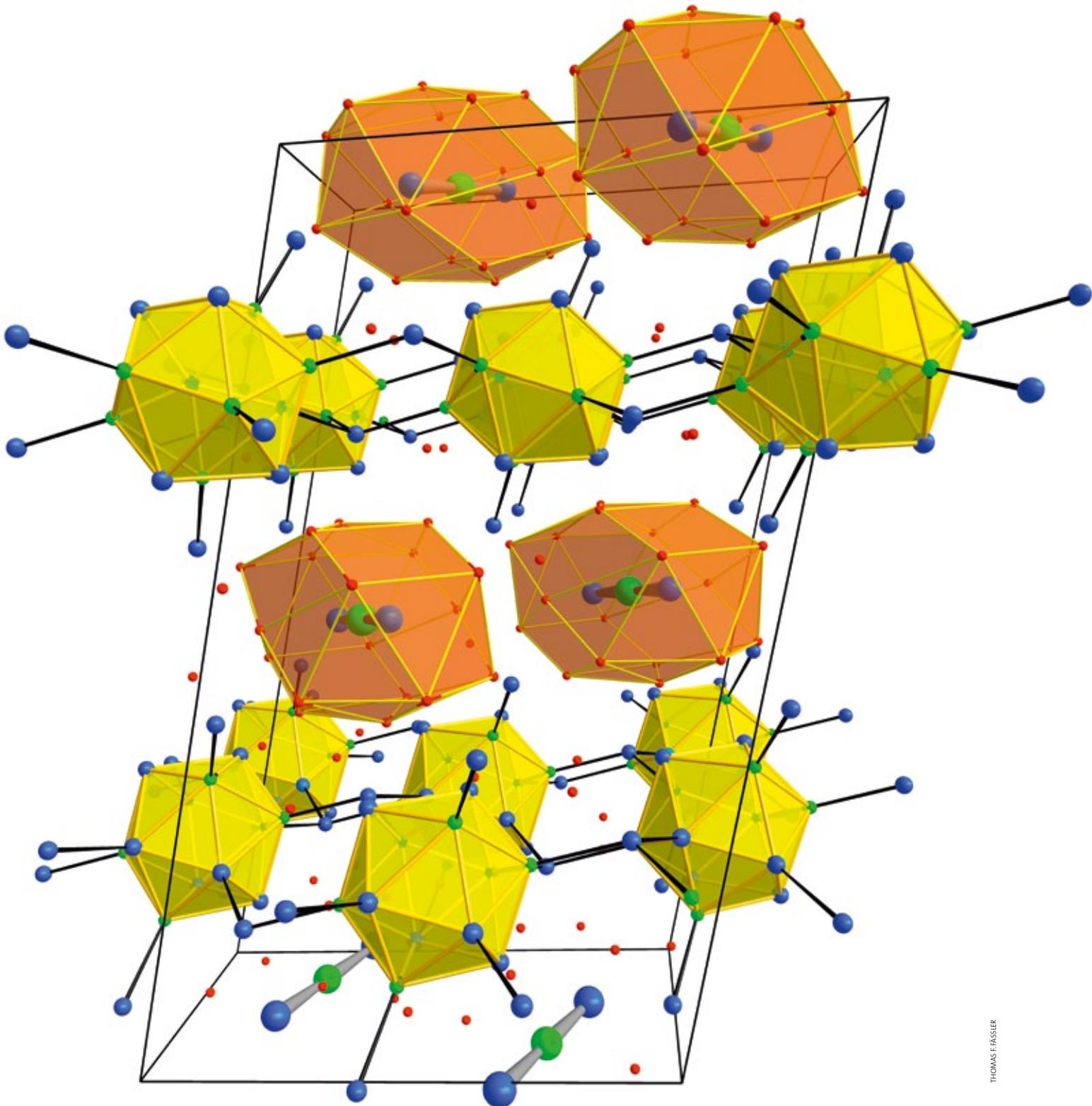
1 In gängigen **Legierungen** wie Bronze, deren Bestandteile im Periodensystem der Elemente dicht benachbart sind, liegen dieselben Bindungsverhältnisse vor wie in reinen Metallen: Die äußeren **Elektronen** bilden einen »See«, der sich gleichmäßig über alle Atome erstreckt.

2 Anders verhält es sich, wenn man Metalle vom linken Rand des Periodensystems mit solchen von der rechten Seite verschmilzt. Nun verteilen sich die Elektronen ungleichmäßig, und es entstehen entgegengesetzt geladene **Ionen** wie in Salzen. Solche Systeme heißen nach ihrem Entdecker **Zintl-Phasen**.

3 Häufig bestehen die Anionen aus **mehratomigen Verbänden**, so genannten Clustern. Diese lassen sich schrittweise zu noch größeren Einheiten sowie zu **Strängen**, **Schichten** oder **dreidimensionalen Netzwerken** verknüpfen oder auf andere Arten abwandeln.

4 Auf diese Weise gelingt es, **Nanoteilchen einheitlicher Größe** mit genau einstellbaren Eigenschaften herzustellen, die nützliche Anwendungen in der Fotovoltaik, bei der Katalyse oder als Quantenpunkte versprechen.

Die Verbindung $\text{Na}_{20}\text{Zn}_8\text{Sn}_{11}$ ist das vielleicht komplexeste Beispiel für eine so genannte Zintl-Phase. Sie enthält, wie diese Darstellung ihrer Elementarzelle zeigt, die linearen Metallanionen $[\text{Sn-Zn-Sn}]^{6-}$ sowie die ikosaedrischen Cluster $[\text{Zn}_5\text{Sn}_5]^{6-}$ (gelb). Dazwischen befinden sich als neutralisierender »Kitt« positiv geladene Natriumionen, die in regelmäßigen Polyedern (orangefarben) um die anionischen Struktureinheiten herum angeordnet sind. Die grünen Kugeln bezeichnen Zink-, die blauen Zinn- und die roten Natriumatome.



aufgebautes Salz? Erst in den 1930er Jahren fand Eduard Zintl (1898–1941) die Antwort, als er am Anorganisch-Chemischen Institut in Freiburg und an der Technischen Hochschule in Darmstadt grundlegende Untersuchungen dazu anstellte. Dabei identifizierte er in der Ammoniaklösung mit chemisch-analytischen und physikochemischen Verfahren indirekt das »Metallpolyanion« $(\text{Pb}_9)^{4-}$, also ein vierfach negativ geladenes Molekül aus neun Bleiatomen. Im Rückstand nach Verdampfen des Ammoniaks ließ sich ein Feststoff mit einem 4 : 9-Verhältnis von Natrium zu Blei nachweisen. Die Strukturanalyse dieser Pionierverbindung » Na_4Pb_9 « steht zwar bis heute aus, aber durch Röntgenbeugungsexperimente an verwandten Substanzen wurde später die Existenz des ungewöhnlichen Polyanions bewiesen und seine Struktur aufgeklärt.

Weitere Untersuchungen brachten Zintl seinerzeit zu dem Schluss, dass selbst dann Elektronen vom Natrium auf das Blei übergehen, wenn man die beiden Metalle einfach zusammen schmilzt. Sie müssen also nicht zunächst eine Stufe durchlaufen haben, in der die Ionen – wie in einer Lösung – explizit getrennt sind.

In den Folgejahren konnte der Forscher zahlreiche weitere Verbindungen mit Metall-Polyanionen herstellen und identifizieren. Das Muster war immer das gleiche: Man vereint

einen Vertreter der Alkali- oder Erdalkalimetallgruppe – Elemente der 1. oder 2. Gruppe des Periodensystems, die leicht Elektronen abgeben – mit einem (Halb-)Metall der 13., 14. oder 15. Gruppe, das auf Grund seiner höheren »Elektro-negativität« die Elektronen des Partners bereitwillig über-nimmt. Zintl prägte für solche Legierungen mit definierter Stöchiometrie und ungleicher Ladungsverteilung den Begriff »salzartige« Metallverbindungen. Zu Ehren des jung verstorbenen Forschers benannte man sie posthum in »Zintl-Phasen« um und bezeichnete die enthaltenen Anionen als »Zintl-Ionen«. Der Ausdruck Phase steht hier für eine Zu-standsform mit bestimmter Zusammensetzung und Struk-tur, die sich durch besondere Stabilität innerhalb eines ge-wissen Druck- und Temperaturbereichs auszeichnet.

Leider gelang es Zintl nie, die dreidimensionale Gestalt der ungewöhnlichen Anionen aufzuklären, weil sich die Ver-bindungen beim Abdampfen des Lösungsmittels entweder zersetzten oder als amorphes Pulver anfielen, dessen Struk-tur sich anders als bei kristallinen Stoffen nicht mittels Rönt- gen- oder Neutronenbeugung ermitteln ließ. Erst in den 1970er Jahren konnten Forscher fast zeitgleich zunächst in Deutschland und dann in den USA die genaue räumliche Anordnung der Atome in den aus Lösungen erhaltenen Poly-

Salze, Metallegierungen und Zintl-Phasen im Vergleich

Metall + Nichtmetall	→	Salz	
$2 \text{Na}_{(\text{Metall})} + \text{Cl}_{2(\text{Gas})}$	→	$2 \text{Na}^+ \text{Cl}^-_{(\text{Salz})}$	(Kochsalz)
$\text{NaCl}_{(\text{festes Salz})} + \text{Wasser}$	→	$\text{Na}^+_{(\text{gelöst})} + \text{Cl}^-_{(\text{gelöst})}$	(Kochsalzlösung)
Metall + Metall	→	Metallegierung	
$3 \text{Cu}_{(\text{Metall})} + 5 \text{Sn}_{(\text{Metall})}$	→	$\text{Cu}_3\text{Sn}_5_{(\text{Metall})}$	(Bronze)
Metall + Metall	→	Zintl-Phase	
$4 \text{Na}_{(\text{Metall})} + 9 \text{Sn}_{(\text{Metall})}$	→	$\text{Na}_4\text{Sn}_9_{(\text{salzartige Verbindung})}$	(Zintl-Phase)
$\text{Na}_4\text{Sn}_9_{(\text{Zintl-Phase})} + \text{Ammoniak}_{(\text{flüssig})}$	→	$4 \text{Na}^+_{(\text{gelöst})} + (\text{Sn}_9)^{4-}_{(\text{gelöst})}$	(Lösung der Zintl-Phase)

Leitet man Chlorgas (Cl_2) über geschmolzenes Natrium (Na), bildet sich unter starkem Leuchten farbloses Kochsalz (NaCl). Bei dieser heftigen Reaktion geben die im Metall ungeladenen Natriumatome jeweils ein Elektron an die ebenfalls ungeladenen Chloratome ab. Dadurch entstehen Natriumkationen und Chloranionen, die sich zu einem Ionengitter zusammenlagern. Bei dessen Bildung wird wegen der starken elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen sehr viel Energie in Form von Wärme frei.

Der Kristallverband aus Ionen lässt sich mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser wieder aufbrechen. Die Ionen sind dann von Lösungsmittelmolekülen umgeben und können sich in der Lösung frei bewegen.

Schmilzt man dagegen zwei oder mehr Metalle zusammen, bilden sich in der Regel nach dem Abkühlen metallische Legierungen. Ein bekanntes Beispiel ist die Bronze aus Kupfer und

Zinn. In einer solchen Legierung teilen sich alle Atome gleich-mäßig die äußersten Elektronen.

Anders verhält es sich, wenn man Zinn mit Natrium zusammen schmilzt. Als unedles Metall hat Natrium die starke Tendenz, ein Elektron abzugeben, das dann von den wesentlich edleren Zinn-atomen aufgenommen wird. Die resultierende Verbindung ent-hält demnach positiv geladene Natrium- sowie negative Zinn- ionen. In gewisser Weise ist sie also ein Salz, obwohl sie nur aus Metallen besteht.

Allerdings übernimmt nicht unbedingt jedes Zinnatom ein Elektron. Vielmehr bilden sich, wie Eduard Zintl schon vor rund 80 Jahren herausfand, polyedrische Anionen wie $(\text{Sn}_9)^{4-}$. Nach ihm heißen solche Verbindungen Zintl-Phasen. Sie sind gegen-über Wasser instabil, lösen sich aber in vielen Fällen in flüssigem Ammoniak. Dabei dissoziieren sie in Kationen und Polyanionen.

anionen aufklären. Als hilfreich bei der Strukturbestimmung erweisen sich organische Zusatzstoffe, welche die kleinen Kationen umhüllen und sie so künstlich vergrößern. Das erleichtert die Bildung einer stabilen Ionenpackung und ermöglicht dadurch die Kristallisation. Zudem können die abgeschirmten Kationen die zuvor abgegebenen Elektronen nicht mehr so einfach wieder an sich reißen und auf diese Weise in den Ausgangszustand ungeladener Metalle zurückkehren.

Bindungsverhältnisse in Zintl-Ionen

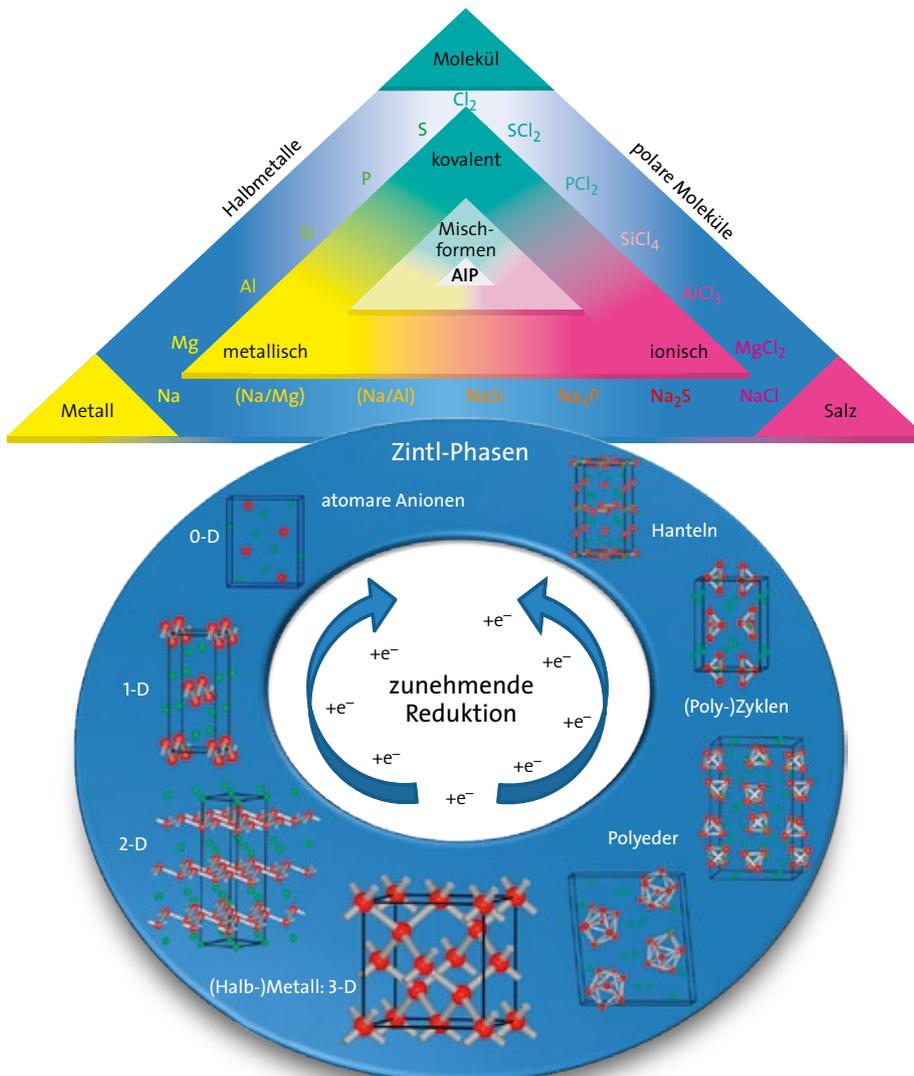
Trotz ihres ionischen Aufbaus unterscheiden sich Zintl-Phasen allerdings sowohl in Lösung als auch in festem Zustand deutlich von gewöhnlichen Salzen, wie man sie von der Schule oder aus dem Haushalt kennt. Ihrem Aussehen und Verhalten nach handelt es sich um legierungsartige Feststoffe, die Halbleitern wie Silizium ähneln. Sie haben eine tiefdunkle Farbe, glänzen mitunter metallisch und leiten bei erhöhter Temperatur elektrischen Strom, wenn auch nicht sonderlich gut.

Anders als übliche Salze sind sie in hohem Maß luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb sie in der Natur nicht vorkommen und sich schlecht handhaben lassen. So kann man

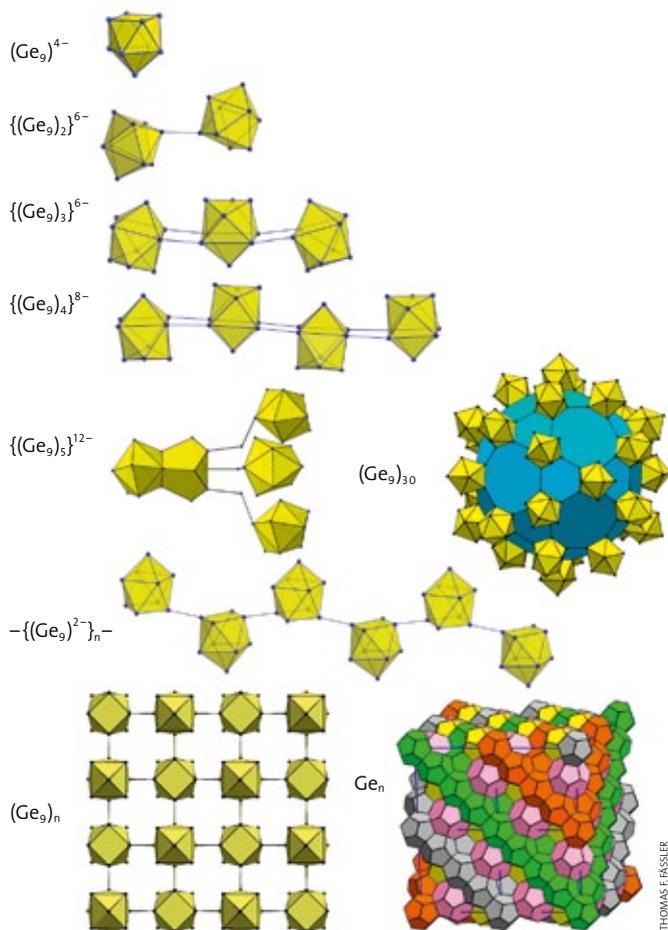
nur ungewöhnliche Lösungsmittel wie Ammoniak – ein giftiges Gas, das sich bei -40 Grad Celsius verflüssigt – oder Ethylendiamin für sie verwenden. Doch auch solche Lösungen zersetzen sich leicht, wobei sich die Metalle zurückbilden und als pulveriger Niederschlag ausfallen.

Bestehen Zintl-Ionen aus nur einem einzigen Metallatom, tragen sie so viele negative Ladungen, dass ihre äußerste Elektronenschale mit acht Elektronen voll besetzt ist (Oktettregel). So übernimmt etwa das Blei (Pb), das im elementaren Zustand über vier Außenelektronen verfügt, in der Zintl-Phase Mg_2Pb vier Elektronen von zwei Magnesiumatomen (Mg) und liegt folglich als Pb^{4-} vor. Die Anordnung der beiden Ionensorten im Kristall entspricht derjenigen in dem klassischen Salz Lithiumoxid Li_2O . Dabei ersetzt Mg^{2+} das Li^+ und Pb^{4-} das O^{2-} . Diese strukturelle Übereinstimmung gilt als starkes Indiz dafür, dass Zintl-Phasen tatsächlich ionisch aufgebaut sind.

Welche Bindungsverhältnisse liegen aber nun in den Polyanionen vor, die aus mehr als einem Atom bestehen? Wie in normalen Molekülen gehen die Atome in einem polyanionischen Verband so viele kovalente Bindungen ein, bis auch sie ihr Elektronenoktett erreicht haben. Dies sei am Beispiel von Kaliumsilicid (KSi) illustriert, einer Verbindung aus Kalium



Betrachtet man die verschiedenen chemischen Bindungstypen und die zugehörigen Stoffklassen, die im oberen Diagramm veranschaulicht sind, so gehören die Zintl-Phasen in den Übergangsbereich zwischen Metallen und Salzen. Das untere Diagramm illustriert, wie (Halb-)Metalle mit dreidimensionaler Gitterstruktur (zum Beispiel Silizium, unten) durch zunehmende Reduktion – also Aufnahme von Elektronen – zu Verbindungen mit zwei-, ein- oder null-dimensionalen (atomaren) Metallanionen (links) oder zu immer kleineren Clusteranionen (rechts) werden, wie man sie in Zintl-Phasen findet.



Löst man Natrium und Germanium in flüssigem Ammoniak, bilden sich außer einfach positiv geladenen Natriumionen vierfach negativ geladene Cluster aus neun Germaniumatomen (Ge). Diese lassen sich durch vorsichtige Oxidation, also den Entzug von Elektronen, schrittweise zu immer größeren Gebilden verknüpfen. Am Ende, wenn alle Elektronen abgegeben sind, liegt elementares Germanium vor. Dieses sollte laut theoretischen Untersuchungen die ursprünglichen Cluster in dreidimensionaler Verknüpfung enthalten. Experimentell wurde allerdings eine andere Struktur gefunden, die freilich nicht weniger ungewöhnlich ist und sonst vor allem bei Einschlussverbindungen von Gasen in Eis vorkommt. Sie enthält eine Mischung aus regulären Dodekaedern und noch größeren Hexadekaedern (violett) und repräsentiert eine zuvor unbekannte Modifikation von Germanium. Die Farben verdeutlichen Schichten von polyedrischen Hohlräumen.

sionale Netzwerke bilden. Dagegen lösen sich Verbindungen wie das anfangs erwähnte Na_4Pb_9 , in dem sich vier Elektronen auf einen Cluster aus neun Bleiatomen verteilen, ohne Weiteres in flüssigem Ammoniak sowie in davon abgeleiteten Aminen oder Amidinen. Das bietet die Möglichkeit, sie mit nasschemischen Methoden weiterzuverarbeiten, was oft einfacher gelingt als über Festkörperreaktionen.

Halbleiter mit exakt definierter Mikrostruktur

Mit der zunehmenden Bedeutung halbleitender Materialien zur Gewinnung und Speicherung von Solarenergie sowie zur Umwandlung von Abwärme in elektrische Energie erlebt auch die Untersuchung von Zintl-Phasen seit etwa 20 Jahren eine Renaissance. Dabei geht es einerseits um ihre halbleitenden Eigenschaften. Andererseits weckt auch die besondere Zwitterstellung der Metall-Polyanionen zwischen kleinen, diskreten Molekülen und ausgedehnten, metallischen Festkörpern mit Gitterstruktur das Interesse der Forscher. Es handelt sich um piko- bis nanometergroße Teilchen, die innerhalb einer Verbindung alle exakt den gleichen Durchmesser haben. Das verspricht faszinierende Anwendungen, zumal sich die Partikel vielfältig abwandeln lassen, was eine Feinabstimmung ihrer Eigenschaften ermöglicht.

Für die Elektronik der Zukunft werden beispielsweise nanostrukturierte Halbleiter gebraucht. Deren maßgeschneiderte Produktion ist eine große Herausforderung. Die beste Kontrolle über Struktur und Eigenschaften solcher Materialien hat man, wenn man sie aus molekularen Komponenten aufbaut, die ihre Strukturmerkmale weitgehend beibehalten. Für dieses Vorgehen bieten lösliche Zintl-Ionen aus Halbmetall- und Metallatomen ideale Voraussetzungen. Aus ihnen sollten sich Halbleiter mit exakt definierter Mikrostruktur im Nanometerbereich herstellen lassen. Die Metall-Polyanionen könnten dann etwa als so genannte Quantenpunkte dienen, deren elektronische und optische Eigenschaften sich über ihre Größe genau einstellen ließen, oder als wohldefinierte Nanoteilchen, die als Katalysatoren dienen könnten. Damit wären sie viel versprechende Bausteine von Nano-

und Silizium. Hier liegen tetraedrische $(\text{Si}_4)^{4-}$ -Anionen vor. Darin trägt jedes Siliziumatom eine einzelne negative Ladung und hat dadurch die gleiche Anzahl an Außenelektronen wie ein Phosphoratom in der benachbarten 5. Hauptgruppe. Als Pseudo-Phosphoratom bildet es folglich dieselbe tetraedrische Struktur, die man vom weißen Phosphor (P_4) kennt. Jedes Atom ist darin mit drei anderen verknüpft, mit denen es sich jeweils ein Elektronenpaar teilt. Somit verfügt es zusammen mit einem freien, nicht an den Bindungen beteiligten Elektronenpaar über acht Außenelektronen, und die Oktettregel ist erfüllt.

Nicht alle Zintl-Anionen folgen allerdings diesem einfachen Analogiekonzept. Bei Anionenmolekülen mit Käfigstruktur, in denen die Elektronen gleichsam über das ganze Polyedergerüst verschmiert sind, besteht eine Analogie zu bestimmten organischen Molekülen: den Aromaten. Anders als diese können Zintl-Ionen aber nicht nur planar, sondern auch als dreidimensionale Käfige auftreten. Solche Käfigstrukturen bezeichnet man deshalb als sphärische oder dreidimensionale Aromaten.

Die Zusammensetzung und Ladung der Anionen bestimmt über die Löslichkeit von Zintl-Phasen. Diese sind im Allgemeinen unlöslich, wenn sie wie das oben erwähnte Magnesiumplumbid Mg_2Pb hoch geladene Einzelatome enthalten. Dasselbe gilt für Zintl-Phasen mit »unendlich« ausgedehnten Anionen, die Ketten, Schichten oder gar dreidimen-

lasern sowie künftigen Quantencomputern oder Ein-Elektron-Transistoren.

Vor diesem Hintergrund verfolgt die Forschung über Zintl-Phasen und die darin befindlichen Metallcluster derzeit im Wesentlichen drei Stoßrichtungen, um die bisher bekannten Zusammensetzungen und Bauprinzipien gezielt abzuwandeln:

- das Verknüpfen der Polyanionen zu Dimeren, Ketten oder Netzwerken,
- die Beimischung von einem oder mehreren Übergangsmetallatomen, so dass so genannte intermetalloide Cluster entstehen,
- und das Anheften organischer Gruppen an die Cluster unter (teilweisem) Ausgleich der negativen Ladung.

Gezielte Verknüpfung von Nanoteilchen

Die negativ geladenen, komplexen Cluster zeigen durch den Elektronenüberschuss eine sehr hohe Reaktivität. Um einen stabileren Zustand zu erlangen, neigen sie zur Elektronenabgabe bis zur vollständigen Rückbildung des Metalls. Gelingt es, diesen Prozess vorzeitig zu unterbrechen, kann man solche Oxidationsreaktionen nutzen, um kovalente Bindungen zwischen den Polyanionen zu knüpfen. Das schafft die Voraussetzung für ein kontrolliertes Clusterwachstum zu (Halb-)Metall-Nanopartikeln.

Zintl-Anionen mit Pnikogenen – Elementen der 15. Gruppe des Periodensystems – konnten bereits in den 1980er Jahren miteinander verknüpft werden. Bei den Tetrelen – Elementen der 14. Gruppe – gelang das dagegen erst vor wenigen Jahren mit Germanium (Grafik links).

Als Ausgangsverbindungen dienten hier neunatomige Germaniumcluster $(\text{Ge}_9)^{4-}$, die dem eingangs erwähnten $(\text{Pb}_9)^{4-}$ entsprechen. Sie lassen sich durch so genannte oxidative Kupplungsreaktionen schrittweise aneinanderheften. Vereinfacht ausgedrückt, wird dabei einem negativ geladenen Germaniumatom im Cluster ein Elektron entzogen. Es hält sich dafür schadlos, indem es sich mit einem Germa-

niumatom aus einem benachbarten Cluster verbindet, das ebenfalls ein Elektron abgegeben hat.

Als Erster konnte Slavi S. Sevov von der University of Notre Dame (Indiana) auf diese Weise einen Verbund aus zwei $(\text{Ge}_9)^{4-}$ -Anionen herstellen. Momentan liegt der Rekord, den einer von uns (Fässler) und seine Mitarbeiter halten, bei fünf miteinander verknüpften Einheiten. Vier davon haben in dem resultierenden Ge_{45} -Cluster ihre ursprüngliche Form behalten. Die fünfte Einheit ist dagegen geöffnet und vernetzt die vier intakten Neunergruppen kovalent miteinander. Bei vollständiger Oxidation der Zintl-Ionen werden die nun neutralen (Ge_9) -Einheiten alle miteinander verbunden. Quantenchemischen Berechnungen zufolge sollten sie dabei ihre ursprüngliche Geometrie bewahren und als zusammenhängende Strukturelemente erhalten bleiben.

Experimentell konnten das Arnold M. Guloy von der University of Houston (Texas) und Yuri Grin vom Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden jedoch nicht bestätigen. Sie fanden stattdessen Germanium mit einer nicht weniger spektakulären Struktur (» Ge_n «, Grafik links): ein dreidimensionales Gerüst aus Ge-Atomen mit Hohlräumen, das bisher vor allem von so genannten Gashydraten bekannt war, bei denen Gase wie Methan, Helium oder Chlor in einer stark porösen Erscheinungsform von Eis rein mechanisch wie in einem Käfig eingeschlossen sind. Bei der Germaniumverbindung bleiben die Hohlräume allerdings leer.

Diese ungewöhnliche »Clathrat-Struktur« hat in der Fachwelt großes Aufsehen erregt. Sie stellt eine zuvor unbekannte Modifikationen des Elements Germanium dar und ähnelt insofern dem berühmten Buckminster-Fulleren, das Mitte der 1980er Jahre als neue, fußballförmige Modifikation von Kohlenstoff entdeckt wurde. Eine weitere Gemeinsamkeit sind die polyedrischen Hohlräume.

Forscher bemühen sich derzeit, auch andere Zintl-Phasen auf analoge Weise abzuwandeln und so Materialien mit viel versprechenden Eigenschaften zu erzeugen – etwa neuartige

JAHRGANGS-CD-ROM 2013

Die CD-ROM bietet Ihnen alle Artikel (inklusive Bilder) des vergangenen Jahres im PDF-Format. Diese sind im Volltext recherchierbar und lassen sich ausdrucken. Eine Registerdatenbank erleichtert Ihnen die Suche ab der Erstausgabe 1978. Die Jahrgangs-CD-ROM kostet im Einzelkauf € 25,- (zzgl. Porto) oder zur Fortsetzung € 18,50 (inkl. Porto Inland); ISBN 978-3-943702-54-5



So erreichen Sie uns:

Telefon: 06221 9126-743
www.spektrum.de/recherche

Fax: 06221 9126-751 | E-Mail: service@spektrum.com

nanostrukturierte Halbleiter, welche die Fotovoltaik revolutionieren oder als hochwirksame Katalysatoren dienen könnten.

Intermetalloide Cluster

Großes Interesse gilt in diesem Zusammenhang den so genannten intermetalloiden Clustern. Darunter versteht man lösliche Atomaggregate aus mehr als einer Sorte von (Halb-)Metallen. In Frage kommen zum Beispiel Kombinationen von Hauptgruppenmetallen mit Nebengruppenelementen oder seltenen Erden. Im engeren Sinne des Begriffs sollten die Verbindungen zudem Strukturmerkmale so genannter intermetallischer Phasen aufweisen – etwa hohe Koordinationszahlen, was bedeutet, dass die Atome einer der Metall-

komponenten jeweils von mindestens acht der anderen umgeben sind.

Intermetalloide Cluster bilden inzwischen eine eigene große Familie innerhalb der Metall-Polyanionen (Abbildung rechts). Für ihre Synthese kann man lösliche Zintl-Ionen verwenden, die aus einer (»homoatomar«) oder auch zwei Atomsorten (»heteroatomar«) bestehen. Diese setzt man in Lösung mit Übergangsmetallatomen (Elementen der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems) um, die dabei zunächst von organischen Liganden umgeben sind. Während der Reaktion streifen sie ihre Hülle ab, so dass sie schließlich nackt vorliegen, bevor sie in den neuen Cluster eingebaut werden. Manchmal behalten sie aber auch einen Teil ihrer organischen Liganden und lagern sich nur seitlich an das Zintl-

Die Bindungssituation in Polyanionen

Für Atome der N. Hauptgruppe mit ihren N Valenzelektronen – den am weitesten außen liegenden – gilt, dass sie in der Regel $8-N$ Bindungen zu Nachbaratomen ausbilden. Dahinter steckt die bekannte Oktettregel, nach der alle Atome in einem Molekül versuchen, die Elektronenkonfiguration eines Edelgases zu erreichen. Demnach haben Elemente der 5. Hauptgruppe wie Phosphor oder Arsen eine Bindigkeit von $8-5=3$. Ein Beispiel dafür bilden die tetraedrischen P_4 -Moleküle des weißen Phosphors, in denen jedes Phosphoratom mit drei anderen verbunden ist.

Für Metall-Polyanionen mit N Valenzelektronen pro Atom ergibt sich ebenfalls eine Bindigkeit von $8-N$, auch wenn die neutralen Atome des betreffenden Metalls eine andere Valenzelektronenzahl und Bindigkeit aufweisen. Beispielsweise enthält der Cluster $[Sn_4]^{4-}$ vier einfach negativ geladene Zinnatome, die nun über fünf anstatt der üblichen vier Valenzelektronen verfügen. Daher sind sie nicht vier-, sondern dreibindig wie die Phosphoratom im weißen Phosphor. Polyanionen, für die diese Regel zutrifft, zeigen eine »normale Valenzsituation«.

Clusteranionen von Elementen der 4. Hauptgruppe, die Deltaeder (Polyeder mit Dreiecksflächen) bilden, besitzen jedoch häufig weniger Elektronen, als zur Ausbildung von $8-N$ kovalenten Bindungen erforderlich wären. Das gilt etwa für $(Pb_9)^{4-}$. Deshalb bedarf es hier weiterführender Konzepte.

Die am häufigsten angewandten Wade-Mingos-Regeln wurden von Kenneth Wade von der Durham University (England) in den 1970er Jahren insbesondere für Borwasserstoffverbindungen wie das ikosaedrische Dodekaborat-Anion $(B_{12}H_{12})^{2-}$ entwickelt und später von D. Michael P. Mingos von der University of Oxford auf andere Cluster mit Elektronendefizit übertragen, die Haupt- oder auch Übergangsmetallatome enthalten können. Sie stellen einen Zusammenhang zwischen der Gesamtzahl aller Valenzelektronen der Atome eines Clusters und dessen Struktur her. Unter den hier besprochenen Zintl-Anionen sind demnach geschlossene Deltaeder bei $4n+2$

Valenzelektronen besonders stabil, wobei n die Anzahl der Atome angibt. Ein Beispiel ist $(Pb_{10})^{2-}$ (mit $4 \times 10 + 2$ Valenzelektronen), das die Form eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas hat (Abbildung rechts). Cluster mit mehr Valenzelektronen ($4n+4$, $4n+6$ und so weiter) lassen sich von Deltaedern ableiten, denen zunehmend Ecken fehlen. Das gilt etwa für $(Pb_9)^{4-}$ (mit $4 \times 9 + 4$ Valenzelektronen), das zwar dasselbe Polyedergerüst wie $(Pb_{10})^{2-}$ aufweist, aber eine Ecke weniger enthält.

Verschiedene andere Modelle, die gelegentlich zur Erklärung von Zintl-Polyanionen herangezogen werden, lassen sich als sphärische Schalenmodelle klassifizieren. Sie liefern magische Elektronenzahlen für besonders stabile Cluster, die von der genauen Position und Zahl der Atome darin unabhängig sind.

Vereinfacht ausgedrückt, betrachtet man den Cluster dabei als Kugel und nimmt näherungsweise an, dass sich die Elektronen ähnlich wie bei Atomen in einem sphärischen Potenzial bewegen. Die resultierenden mathematischen Funktionen und daraus abgeleiteten Quantenzahlen zur Beschreibung der Verteilung und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in diesen komplizierten Systemen ähneln daher auch denjenigen für Atome und ermöglichen gewisse Aussagen über die Energieniveaus der Elektronen und damit die Stabilität der jeweiligen Cluster-moleküle.

Solche sphärischen Modelle taugen freilich nur bedingt zur Beschreibung der in Wirklichkeit nie exakt kugelsymmetrischen Cluster. Einige der Konzepte wurden deshalb weiterentwickelt, um die tatsächliche Struktur der Polyanionen einzubeziehen. Die Ergebnisse sind natürlich umso besser, je höher die Symmetrie und je kugelähnlicher die Gestalt der Cluster ist. In aktuellen theoretischen Untersuchungen wird die elektronische Struktur anionischer Zintl-Cluster üblicherweise anhand so genannter Dichtefunktional- oder Ab-initio-Molekülorbital-Rechnungen diskutiert – mit abweichenden Detailinformationen und modifizierten Zahlenwerten.

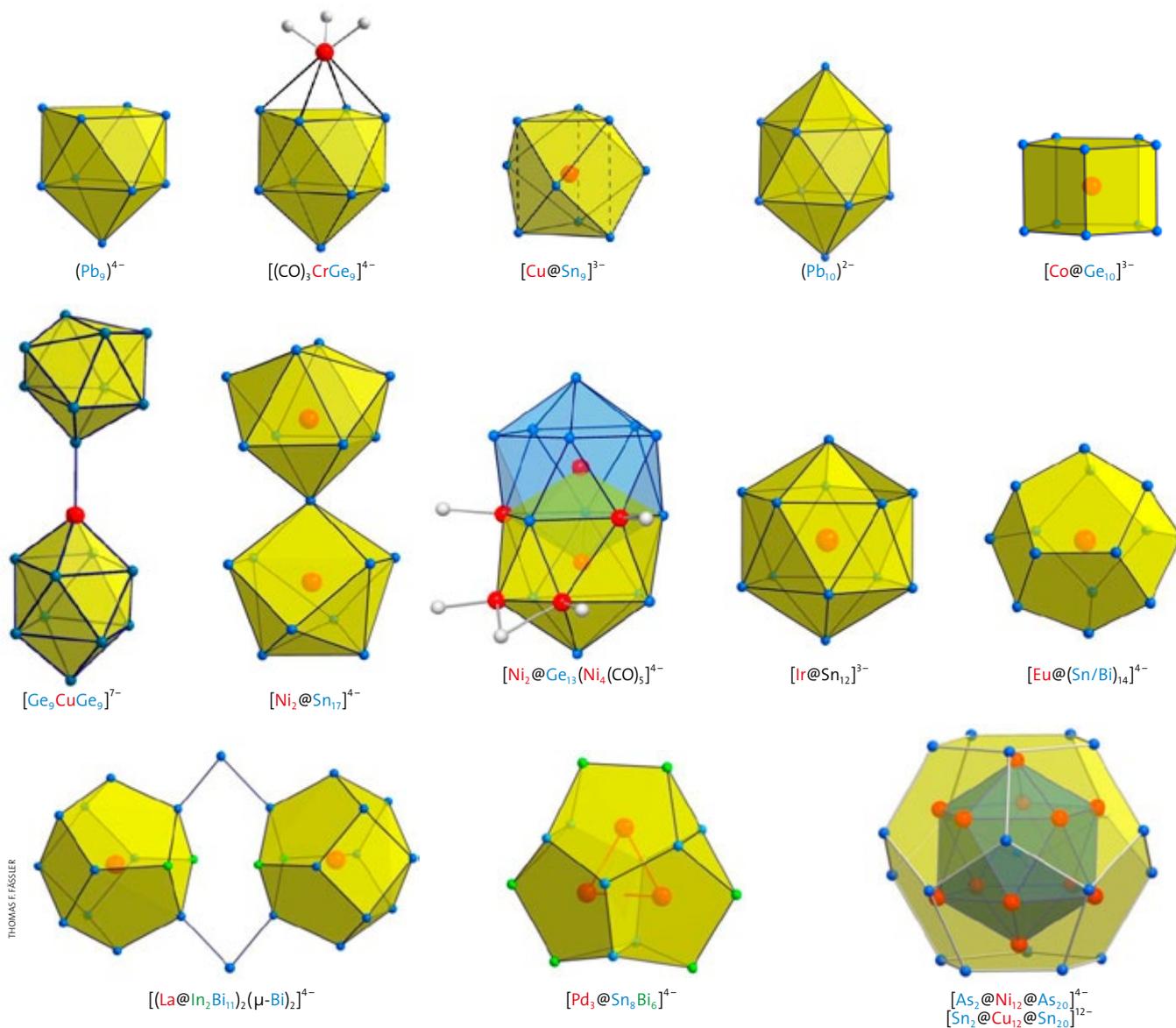
Anion an, das in diesem Fall seine ursprüngliche Gestalt beibehalten kann.

Eine interessante Variante dieser Verbindungsklasse stellen die »endohedralen« Cluster dar. Hier sind bis zu drei Übergangsmetallatome in einem Käfig aus Hauptgruppenmetallatomen eingeschlossen – was üblicherweise mit dem Symbol »@« bezeichnet wird. Dabei zeigt sich wieder eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Fullerenen, die ebenfalls Fremdatome in ihrem Innern beherbergen können.

Die kleinsten bisher bekannten endohedralen Zintl-Anionen sind $[\text{Ni}@\text{Ge}_9]^{3-}$ mit einem Nickel- sowie $[\text{Cu}@\text{E}_9]^{3-}$ mit einem Kupferatom innerhalb der Hülle, die hier aus Zinn- oder Bleiatomen besteht. Liegen solche Anionen in einer kristallinen Festkörperverbindung vor, hat der Käfig häufig

dieselbe Struktur wie in den entsprechenden einfachen, homoatomaren Zintl-Anionen, die kein Fremdatom im Innern einschließen. Wie sich mittels Kernmagnetresonanzspektroskopie nachweisen lässt, wechseln die Hüllen in Lösung dagegen sehr rasch zwischen verschiedenen Atomanordnungen. Eine solche »Fluktuation« ist ein besonderes Kennzeichen solcher endohedralen Polyanionen mit »weichen« Bindungen zwischen den Metallatomen.

Experimentellen Untersuchungen wie auch quantenchemischen Berechnungen zufolge können »leere« intermetalloide Cluster nicht beliebig groß werden. Das größte isolierbare Exemplar ohne Füllung ist $(\text{E}_{10})^{2-}$, wobei E für Germanium oder Blei steht. Mit Füllung sind dagegen auch Käfigstrukturen mit 12, 14, 17 und 18 Atomen stabil. Den Rekord



Intermetalloide Zintl-Anionen gibt es in den verschiedensten Strukturen, von denen hier eine repräsentative Auswahl gezeigt ist. Sie sind charakterisiert durch den Einbau von einem oder auch mehreren Atomen aus der Gruppe der Übergangsmetalle oder seltenen Erden (rot). In manchen Fällen sitzen die Fremd-

atome an der Außenseite des Clusters und tragen dann meist Liganden wie Kohlenmonoxid (CO, grau). Oft sind sie aber auch im Innern des von den Hauptgruppenmetallen (blau und grün) gebildeten Käfigs eingeschlossen. Die kompliziertesten Strukturen haben einen zwiebelartigen Aufbau aus mehreren Schalen.

halten die Anionen $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ und $[\text{Pt}_2@\text{Sn}_{17}]^{2-}$ mit gleich zwei Palladium- beziehungsweise Platinatomen im Innern und einer Hülle aus Germanium- beziehungsweise Zinnatomen. Hergestellt und charakterisiert haben sie die Arbeitsgruppen um Sevov sowie um Bryan Eichhorn von der University of Maryland in Baltimore.

Im gefüllten Zustand treten teils auch Strukturen auf, die für leere Käfige nicht realisierbar sind. Dazu zählen etwa die nicht von den sonst üblichen Dreieckspolyedern begrenzten intermetalloiden Cluster $[\text{Fe}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ und $[\text{Co}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ mit Eisen beziehungsweise Kobalt im Innern. Hier bilden die Germaniumatome pentagonale Prismen – eine einzigartige Anordnung, die bisher noch schwer verständlich ist. Eine von uns (Dehnen) und ihre Mitarbeiter haben auch einen Käfig mit drei eingeschlossenen Übergangsmetallatomen hergestellt. In dem Polyanion der Formel $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ scheint ein nahezu ungeladener Pd_3 -Ring in der Hülle aus acht Zinn- und sechs Wismutatomen zu schweben.

Noch kompliziertere Summenformeln und Strukturen ergeben sich, wenn die Übergangsmetallatome auch am Aufbau der Clusterhüllen beteiligt oder die Polyanionen ähnlich einer Zwiebel gleich aus mehreren Schalen aufgebaut sind. Eichhorn und seinen Mitarbeitern gelang die Herstellung eines solchen Clusters aus Nickel- und Arsenatomen. Es handelt sich um das Anion $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$, das die Forscher aus einer Lösung des Zintl-Anions $(\text{As}_7)^{3-}$ und dem Nickelkomplex $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = \text{Cyclooctadien}$) in Ethylendiamin isolierten. Darin ist das zentrale Arsenatom ikosaedrisch von zwölf Nickelatomen umgeben und dieser (Ni_{12}) -Cluster wiederum von einem Pentagondodekaeder aus 20 Arsenatomen eingeschlossen (Abbildung S. 79).

Während hier ein Halbmetall die äußere Schale bildet, kommen in dem Polyanion $[\text{Sn}@\text{Cu}_{12}@\text{Sn}_{20}]^{12-}$, einem weiteren Beispiel für diese hochästhetischen Strukturen, das in einer unserer Arbeitsgruppen (Fässler) hergestellt wurde, ausschließlich Metallatome vor. Damit die Gruppierung die gleiche Zahl an Valenzelektronen aufweist, benötigt sie allerdings nicht nur drei, sondern gleich zwölf negative Ladungen. Deshalb lässt sich das Anion nicht mehr in Lösung bringen, sondern existiert nur zusammen mit positiv geladenen Ionen von Alkalimetallen wie Natrium im Festkörper. Tatsächlich wurde es über eine Festkörperreaktion zwischen der Kupfer-Zinn-Legierung Bronze und Natrium in einer Niob-Ampulle bei 450 Grad Celsius hergestellt. In der resultierenden Verbindung bildet das Natrium quasi Scheidewände, welche die Bronze durchziehen und sie in kleine Metallcluster zerteilen.

Noch immer weiß man in vielen Fällen nicht, wie sich solche endohedralen Cluster aus den Lösungen der Reaktanden oder in den Schmelzen der Legierungen bei hohen Temperaturen bilden. Generell ist der Weg über den gelösten Zustand besser untersucht. Hier werden drei Mechanismen diskutiert. Im einfachsten Fall dringt ein Übergangsmetallatom, das aus einer Verbindung freigesetzt wird, in den vorgeformten Hauptgruppenmetall-Käfig ein. Dieser muss sich dabei vorübergehend öffnen. Wahrscheinlicher ist deshalb ein

Mechanismus, bei dem sich das Übergangsmetallatom zunächst nur an das Polyanion anlagert und einen Teil seiner ursprünglichen organischen Liganden behält. Das in einigen Fällen belegte Zwischenprodukt arrangiert sich in einem nachfolgenden Schritt um, indem das Übergangsmetallatom seine verbliebenen Liganden abstößt und den Platz im Zentrum einnimmt. Beim dritten denkbaren Mechanismus lösen sich die Atome der Zintl-Anionen in Gegenwart eines Übergangsmetallatoms voneinander und gruppieren sich neu um dieses herum.

Doch auch hier sind noch viele Fragen unbeantwortet – etwa die, warum ein Nickelatom bei der Reaktion mit einer (Pb_9) -Einheit die Bleiatome dazu veranlasst, sich zu dem im kristallinen Zustand nachgewiesenen zehnatomigen Cluster umzulagern, während es von neun viel kleineren Germaniumatomen problemlos umschlossen wird. Aber möglicherweise spielt der Größenunterschied ja gar keine Rolle. Wie oben erwähnt, liegen in Lösung verschiedene Cluster im Gleichgewicht miteinander vor, die sich dynamisch ineinander umwandeln. Welcher davon in kristalliner Form isoliert werden kann, hängt dann von der Löslichkeit der Substanzen unter den jeweiligen äußeren Bedingungen ab.

Was praktische Anwendungen solcher Untersuchungen angeht, so können Merkmale der eingeschlossenen Metallatome auf das gesamte Zintl-Ion »abfärben«, so dass es etwa magnetisch wird. Gewöhnlich ändert sich zugleich die zur Elektronenanregung nötige Energie. In gewisser Weise entspricht der Einschluss der Übergangsmetallatome also dem Dotieren von Halbleitern – allerdings auf molekularer Ebene.

Dekoration mit organischen Gruppen

Intermetalloide Clusteranionen sind auch begehrte Untersuchungsobjekte für Quantenchemiker. Diese interessieren sich speziell dafür, Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Zahl sowie der Verteilung der Elektronen aufzudecken. Dabei lassen sich die Cluster quantenchemisch teils als überdimensionale Atome oder »Superatome« auffassen. Um ihr Zentrum erstrecken sich – genau wie bei isolierten Atomen um den Atomkern – radialsymmetrisch Schalen für die gemeinsamen Bindungselektronen. Konfigurationen, bei denen diese Schalen gefüllt sind, zeichnen sich durch besondere Stabilität aus. So erklären sich manche häufig auftretende Strukturtypen.

Theoretiker haben die geometrische Anordnung der Atome und die Bindungsverhältnisse in Zintl-Clusteranionen mit Hilfe einer ganzen Reihe von Modellen diskutiert (Kasten S. 78). Bemerkenswert ist, dass keines davon für diese Substanzklasse speziell entwickelt wurde. In dem Bestreben, die verschiedensten Clusterarten einheitlich zu beschreiben, griffen die Quantenchemiker stets auf Ansätze zurück, die schon in anderem Zusammenhang erfolgreich waren. Nur in wenigen Fällen versagten solche Modelle.

Die dritte Hauptstoßrichtung der gegenwärtigen Forschung über Zintl-Anionen betrifft das Anbinden von organischen Gruppen oder anderen Substituenten. Hier verhält

es sich ähnlich wie mit der Verknüpfung solcher Cluster. Als Erstes sind bereits in den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts etliche Verbindungen, die auf Polyanionen von Elementen der 15. Gruppe basieren, hergestellt, untersucht und nachträglich abgewandelt worden. Ein bedeutender Wegbereiter auf dem Gebiet war Hans Georg von Schnering (1931–2010). Er und seine Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart versahen unter anderem Zintl-Anionen aus Phosphor wie $(P_7)^{3-}$ mit Trimethylsilyl-Gruppen $(SiMe_3)^+$.

Wiederum bereiten die elektronenärmeren Tetrele größere Probleme, weil sie bei der Ausbildung von Zintl-Anionen entweder höhere negative Ladungen pro Atom oder aber einen Elektronenmangel des gesamten Anionen-Käfigs in Kauf nehmen müssen und deshalb unlöslich sind. Seit 1993 kennt man zwar vierfach mit organischen Liganden bestückte (R_4E_4) -Tetraeder, wobei R wiederum für eine Silylgruppe (diesmal mit tertiären Butylresten) und E für Silizium oder Germanium steht. Allerdings wurden diese Moleküle nicht ausgehend von Zintl-Anionen erzeugt. Erst ab dem Jahr 2007 gelang es, bei Verbindungen, welche die Cluster $(Ge_9)^{4-}$ und $(Sn_9)^{4-}$ enthielten, die vierfach negative Ladung durch am Käfig angebundene, formal positiv geladene Liganden wie Supersilyl $\{Si(SiMe_3)_3\}^+$ zum Teil auszugleichen. 2012 konnte die Arbeitsgruppe von Sevov schließlich alle vier Ladungen des ursprünglichen $(Ge_9)^{4-}$ -Anions auf diese Weise kompensieren.

Manche der so veränderten Käfigmoleküle haben günstigere Eigenschaften. So sind sie in organischen Lösungsmitteln löslich, was sie für sonst nicht mögliche Folgereaktionen zugänglich macht, die das Spektrum der Eigenschaften zusätzlich erweitern und für eine größere Stabilität sorgen können. Denkbar wäre zum Beispiel, einen derart modifizierten Cluster über seine organischen Liganden in Polymere einzubauen, so dass katalytisch aktive Kunststofffilme entstünden. Die organische Hülle könnte außerdem dazu dienen, bestimmte Substrate einzufangen, deren chemische Umsetzung das Polyanion dann katalysiert.

Als besonders fruchtbar für praktische Anwendungen erweist es sich, die Ergebnisse der drei genannten Hauptforschungsrichtungen auf dem Gebiet der Zintl-Phasen zu kombinieren. So lassen sich die elektronischen Eigenschaften von intermetalloiden Clustern durch oxidatives Verknüpfen der Polyanionen noch verbessern. Solange diese isoliert vorliegen, sind die entsprechenden Zintl-Phasen meist Halbleiter mit großer Bandlücke, bei denen das Anheben von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband relativ viel Energie erfordert. Beim Zusammenschluss von Baueinheiten rücken die beiden Bänder jedoch näher zusammen. Daher besitzt »mesostrukturiertes« Germanium, das durch milde Oxidation von $(Ge_9)^{4-}$ -Anionen erzeugt wurde, ähnliche Eigenschaften wie Silizium und eignet sich etwa für Solarzellen oder optoelektronische Bauelemente.

Aber auch für das Silizium selbst, das sehr viel preiswerter ist als Germanium und bisher die Elektronik dominiert, er-

öffnen sich faszinierende neue Möglichkeiten. So haben sich bei jüngsten Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Nikolaus Korber an der Universität Regensburg die Silizium-Polyanionen $(Si_4)^{4-}$ und $(Si_9)^{4-}$ trotz ihrer hohen Ladung überraschend als löslich in flüssigem Ammoniak erwiesen. Das eröffnet die Aussicht, sie mit einem Übergangsmetall zu intermetalloiden Clustern zu kombinieren, was eine Vielzahl weiterer interessanter Materialien verspricht. Hier tut sich ein spannendes Feld für die Chemie und die Elektronik gleichermaßen auf. ∞

DIE AUTOREN



Stefanie Dehnen ist seit 2006 Professorin für anorganische Chemie an der Universität Marburg. Sie hat an der Universität Karlsruhe (heute KIT) Chemie studiert und 1996 in anorganischer Chemie promoviert. Als Postdoc beschäftigte sie sich

mit Quantenchemie, weshalb sie beide Richtungen bis heute kombiniert. **Thomas F. Fässler** ist Professor für anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien an der Technischen Universität München. Er hat Chemie und Mathematik an der Universität Konstanz studiert und 1988 an der Universität Heidelberg in metallorganischer Chemie promoviert. Nach Forschungstätigkeiten an der University of Chicago und der ETH Zürich hatte er von 2000 bis 2003 den Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Darmstadt inne.

QUELLEN

- Guloy, A.M. et al.:** A Guest-Free Germanium Clathrate. In: *Nature* 443, S. 320, 2006
- Lips, F. et al.:** Doped Semi-Metal Clusters: Ternary, Intermetalloid Anions $[Ln@Sn_nBi_n]^{4-}$ and $[Ln@Sn_nBi_n]^{4-}$ (Ln = La, Ce) with Adjustable Magnetic Properties. In: *Journal of the American Chemical Society* 134, S. 1181–1191, 2012
- Lips, F. et al.:** $[Pd_3Sn_8Bi_8]^{4-}$: A 14-Vertex Sn/Bi Cluster Embedding a Pd_3 Triangle. In: *Journal of the American Chemical Society* 133, 14168–14171, 2011
- Scharfe, S. et al.:** Zintl-Ionen, Käfigverbindungen und intermetalloide Cluster der Elemente der 14. und 15. Gruppe. In: *Angewandte Chemie* 123, S. 3712–3754, 2011
- Stegmaier, S., Fässler T.F.:** A Bronze Matryoshka: The Discrete Intermetalloid Cluster $[Sn@Cu_{12}@Sn_{20}]^{12-}$ in the Ternary Phases $A_{12}Cu_{12}Sn_{21}$ (A = Na, K). In: *Journal of the American Chemical Society* 133, S. 19758–19768, 2011
- Zintl, E. et al.:** Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* A154, S. 1–46, 1931

WEBLINKS

http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_6.html

Wissenswertes über Zintl-Phasen mit vielen Strukturbeispielen samt eindrucksvollen Grafiken aus der Vorlesung »Intermetallische Phasen« von Prof. Dr. Caroline Röhr, Universität Freiburg

Dieser Artikel im Internet: www.spektrum.de/artikel/1221332