

Anorganische Chemie

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

Unsere flexible und fachübergreifende Institutstruktur öffnet optimale Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Forschungsbereichen. Neue Ideen lassen sich unmittelbar mit vorhandener Fachkompetenz verknüpfen, so dass Erfolg versprechende Forschungskonzepte ungehindert in Angriff genommen werden können. In diesem Ensemble steht der Forschungsbereich Anorganische Chemie für die Entwicklung und Etablierung von Verbindungsklassen und Materialien, die unserem gemeinsamen Anspruch an „neue chemische und physikalische Eigenschaften“ gerecht werden können. Naturgemäß werden dabei immer auch Gebiete erschlossen, die zunächst „randständig“ erscheinen, unter anderen Blickwinkeln oder als chemische Varianten jedoch sehr wohl weitreichenderes wissenschaftliches Interesse wecken. So haben in den vergangenen drei Jahren einige der von uns zunächst als „randständig“ eingestuften Themen (s. Scientific Report MPI CPfS 2001/2002) erhöhte Aufmerksamkeit gefunden. z. B.:

- Borophosphate von Nebengruppenelementen als niederdimensionale Quantenspin-Systeme (mit *Helge Rosner* und *Walter Schnelle*).
- $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{M}_x]$, $\text{M} = \text{Ag, Ga, In, Tl}$: Metallketten in Subnitriden (mit *Peter Höhn*, *Reiner Ramlau*, *Helge Rosner* und *Walter Schnelle*). Dieser Themenbereich wächst zusammen mit unseren Arbeiten zu Subnitriden mit Schichtstrukturen und reversiblen Redox-Intercalationsreaktionen (mit *Gudrun Auffermann* und *Yuri Prots*) und beinhaltet neue Aspekte zu katalytisch aktiven Spezies bei der Ammoniak-Synthese. Hier interessieren wir uns zusammen mit *Robert Schlögl* (FHI, Berlin) für ungewöhnliche Valenzzustände. Schließlich gehören auch die Untersuchungen von *Rainer Niewa* und *Frank R. Wagner* über Bindungssituationen in metallreichen Nitriden des Indiums zu dieser Thematik.
- Biomimetik: Apatit-Gelatine-Nanokomposite. Auch dieses Thema ist verstärkt ins Zentrum unserer Interessen gerückt, da nun intrinsische elektrische Dipolfelder und ihr Einfluss auf die Musterbildung der Nanokomposite im Vordergrund stehen. Entscheidende Impulse erhalten wir hier von

Paul Simon, der mit Unterstützung von *Hannes Lichte* im Special Laboratory Triebenbergr (Dresden) die Methode der Elektronenholographie für uns verfügbar macht. Ein weiterer wesentlicher Schritt in der Bearbeitung dieses Themas besteht in der Einrichtung einer Forschungsrichtung Atomistische Simulationen, womit uns Einblicke in die komplexen Prozesse auf atomarer Skala zugänglich werden (*Dirk Zahn*). Schließlich versuchen wir über neue (theoretische) Ansätze die Musterbildung bis in den mesoskopisch-makroskopischen Bereich zu simulieren und zu verstehen (mit *Jürgen Brickmann*, TU Darmstadt). Das Thema Apatit-Gelatine-Komposite führte auch zu Patentanmeldungen (Garching Innovation). Eine Lizenzvergabe ist gerade erfolgt. Laufende Kooperationen in Richtung auf Anwendungen der Biokomposite bestehen mit der Fa. SusTech (Darmstadt).

Ausgehend von den Arbeiten an UAsSe und ThAsSe im Forschungsbereich Festkörperphysik (*Frank Steglich*) hat sich ein gemeinsames Projekt zu nicht-magnetischen Kondo-Systemen entwickelt, welches im weiteren Sinne Pniktid-Chalkogeniden gewidmet ist, die in PbFCl-Typ (bzw. in Varianten dieses Strukturtyps) kristallisieren. *Tomasz Cichorek* koordiniert die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften, Kristallzüchtung (Chemischer Transport) wird von *Marcus Schmidt* durchgeführt, *Gudrun Auffermann* entwickelt geeignete chemische Analysemethoden, Strukturbestimmungen liegen in den Händen von *Horst Borrmann*, *Rainer Niewa* und *Reiner Ramlau*, *Ulrich Burkhardt* übernimmt die metallographische Charakterisierung. Nicht zuletzt wegen der Problematik der Nichtstöchiometrie in diesen Systemen liegt unser Ziel darin, möglichst *alle* Untersuchungen und Messungen einer Serie an jeweils einem einzelnen Kristallindividuum durchzuführen. Nur so können wir einer definierten und aussagekräftigen Korrelation Chemie/Physikalische Eigenschaften nahe kommen.

Auf dem Gebiet der rein intermetallischen Phasen ist *Guido Kreiner* mit seinen Arbeiten zu komplexen metallischen Systemen aktiv. Er ist

Inorganic Chemistry

Prof. Dr. Rüdiger Kniep

The flexible and multidisciplinary structure of our institute provides optimum conditions for interactions between the research fields. New ideas can immediately be linked to existing specialized competence such that promising research concepts can be tackled without delay. Within this ensemble the research field Inorganic Chemistry takes responsibility for the development and further establishment of new classes of compounds and materials which may meet our mutual demand for novel chemical and physical properties. Naturally, in this process also such areas are opened up that may initially appear as somewhat aside from our central focus. Yet, from a different point of view or as chemical variants such fields may very well rouse far-reaching scientific interest. Some examples of such subjects (cf. Scientific Report MPI CPfS 2001/2002) that moved more and more into the focus of our research during the past three years are:

- Borophosphates of transition elements which form low-dimensional quantum spin systems (together with *Helge Rosner* and *Walter Schnelle*).
- $(\text{Ca}_7\text{N}_4)[\text{M}_x]$, $M = \text{Ag, Ga, In, Tl}$: metal chains in sub-nitrides (together with *Peter Höhn*, *Reiner Ramlau*, *Helge Rosner* and *Walter Schnelle*). This subject is converging with our efforts on sub-nitrides with layered structures and reversible redox-intercalation reactions (together with *Gudrun Auffermann* and *Yuri Prots*). Here, the focus is aimed at new aspects of catalytically active species involved in the synthesis of ammonia. Together with *Robert Schlögl* (FHI, Berlin) we are interested in unusual valence states. Moreover, the investigations by *Rainer Niewa* und *Frank R. Wagner* with respect to the bonding properties in metal-rich nitrides of indium belong to this research subject.
- Biomimetics: Apatite-gelatine nano-composites. Also this area of research moved into the focus of our interest driven by very recent investigations of intrinsic electrical dipole fields and their influence on the formation of patterns of the nano-composites. Here, crucial impact came from electron holography that was made available to us by *Paul*

Simon, with support by *Hannes Lichte* at the Special Laboratory Triebenberg (TU Dresden). Another important milestone for the progress of this field was the establishment of the research project Atomistic Simulations that allowed for insight into the complex processes relevant on an atomic length scale (*Dirk Zahn*). In addition, by applying new (theoretical) approaches we hope to be able to simulate and finally understand the pattern formation up to the mesoscopic-macroscopic length scale (together with *Jürgen Brickmann*, TU Darmstadt). The research topic apatite-gelatine composites led also to patent applications (Garching Innovation). A license has just been granted. On-going co-operation with respect to applications of bio-composites exists with SusTech, Darmstadt.

Starting with the work on UAsSe and ThAsSe within the research field Solid State Physics (*Frank Steglich*) a joint project concerning non-magnetic Kondo systems has evolved. This project in general is devoted to pnictide-chalcogenides which crystallize in the PbFCl type (or variants of this type of structure). The investigation of physical properties of this class of materials is coordinated by *Tomasz Cichorek*, whereas the crystal growth (by chemical transport) is performed by *Marcus Schmidt*. *Gudrun Auffermann* develops appropriate methods for chemical analysis, *Horst Borrmann*, *Rainer Niewa* and *Reiner Ramlau* are in charge of structure determinations, and metallographic characterization is conducted by *Ulrich Burkhardt*. Driven by the issue of non-stoichiometry in this class of materials it is our aim to conduct as many investigations and measurements as possible within a series on one and the same crystal. Only by using such an approach can we ensure a definitive and meaningful correlation between chemical and physical properties of these materials.

The subject of pure intermetallic phases constitutes a large part of the activities by *Guido Kreiner* with respect to complex metallic alloys. At the same time, he is involved in a more general project that — in a concerted action with the research field

gleichzeitig involviert in ein größeres Projekt, welches sich gemeinsam mit dem Forschungsbereich Chemische Metallkunde (*Yuri Grin*) mit der Natur von Laves-Phasen auseinandersetzt.

Zusammen mit *Enkhtsetseg Dashjav* verfolgt *Guido Kreiner* auch die Forschungsrichtung Carbo-metallate. Hierunter sind Verbindungen zu verstehen, die komplexe Anionenverbände aus Übergangsmetallen als Zentralatome und (einatomigen) Kohlenstoff-Liganden enthalten. Dabei wird das Konzept der Nitridometallate in dem Sinne fortentwickelt, dass der im Vergleich zu N^{3-} besser polarisierbare C^{4-} -Ligand zur Stabilisierung noch niedriger Oxidationsstufen des Zentralatoms (des Übergangsmetalls) beitragen sollte. Unsere ersten Ergebnisse bestätigen diese Vorstellung. *Wolfgang Jeitschko* (Univ. Münster) unterstützt uns in dieser Forschungsrichtung, *Walter Schnelle* untersucht magnetische und Leitfähigkeits-Eigenschaften (besondere Probleme liegen allerdings noch in der Herstellung absolut phasenreiner Proben), *Frank R. Wagner* hilft uns in der Analyse der Bindungsverhältnisse mit Methoden der ELF. Unsere präparativen Aktivitäten mit der Komponente Kohlenstoff haben sich in dem Sinne ausgeweitet und etabliert, dass wir uns auch der allgemeinen Frage nach der Rolle des Kohlenstoffs im Zuge von Nitridsynthesen widmen (*Peter Höhn*). Neben einer Reihe von Cyanamiden mit bemerkenswerten Gerüststrukturen ist uns die Identifizierung eines Cyano-Nitrido-Nickelats(0) gelungen. So stellt sich nun konsequent die Frage nach der Zugänglichkeit von Carbo-Nitrido-Metallaten. Auch dieser Themenbereich steht nicht isoliert, da *Rainer Niewa* zusammen mit *Walter Schnelle* und *Frank R. Wagner* inverse (metallreiche) Perovskite untersucht, in denen über die nichtmetallischen Minoritätskomponenten (C, N, O) Elektronenkonzentrationen eingestellt werden können. Unser Anspruch auf perfekte Charakterisierung von neuen Verbindungen und Materialien wird auch in diesem

Themenbereich durch ausgefeilte metallographische Methoden (*Ulrich Burkhardt*), angepasste und verfeinerte Methoden der chemischen Analytik (*Gudrun Auffermann*) sowie genaue Strukturuntersuchungen (*Horst Borrmann*) gewährleistet.

Die gemeinsam mit *Mehmet Somer* (Koç University), *Stefano Leoni* und *Rainer Niewa* begonnenen Untersuchungen an Nitrido- und Oxo-Beryllaten werden in unserem Laboratorium hoher Schutzklasse fortgeführt. Ebenfalls weiterverfolgt werden die Arbeiten mit *Welf Bronger* (RWTH Aachen) und *Miroslav Kohout* zur Volumenchemie des Stickstoffs und Wasserstoffs. Gemeinsam mit *Yuri Grin* wird eine Ausweitung der Konzepte auf intermetallische Verbindungen angestrebt.

Schließlich noch ein Wort zu unserer im Institut recht jungen Forschungsrichtung Atomistische Simulationen. Hier beschäftigt sich *Dirk Zahn* (zusammen mit *Oliver Hochrein*) mit Mechanismen der Aggregation von Ionen sowie der Nukleation und dem Wachstum von Kristallen. Über spezielle Simulationsverfahren werden bislang unzugängliche Studien an derartigen Prozessen ermöglicht. Engere Kooperationen bestehen mit *Gotthard Seifert* und *Stefan Kaskel* (TU Dresden) sowie mit *Jürgen Brickmann* (TU Darmstadt). Im Institut selbst besteht enger kooperativer Austausch speziell zum Thema Nukleation und Bildung neuer Strukturen mit *Stefano Leoni* und *Yuri Grin*.

Ausführliche Berichte zu den angesprochenen Themen und Projekten beginnen auf den Seiten 54, 78, 109, 180, 191, 194, 201, 206, 209, 212, 215, 232, 250, 270, 273, 276, 279 und 284.

Der Forschungsbereich Anorganische Chemie begleitet den Ausbau und die Entwicklung der Kompetenzgruppe Analytik. Die Kompetenzgruppe Theorie wird methodisch und personell unterstützt.

Chemical Metals Science (*Yuri Grin*) — is devoted to the investigation of the nature of Laves phases.

The research field of carbometalates is also pursued by *Guido Kreiner* together with *Enkhtsetseg Dashjav*. This includes compounds containing complex anionic units made up of transition metals as the central atom and (mono-atomic) carbo-ligands. Here, the concept of nitridometalates is consequently further developed in the sense that the more easily polarized C^{4-} ligand, compared to the N^{3-} one, may stabilize even lower oxidation states of the central atom (i.e. the transition metal). Some preliminary results confirm this picture. We are supported in this research by *Wolfgang Jeitschko* (University of Münster). The magnetic and electronic conductivity properties of these compounds are investigated by *Walter Schnelle*. However, these results depend sensitively on the preparation of purely single phase samples. *Frank R. Wagner* supports us in our efforts of analyzing the bonding relations by means of the ELF method. Our activities with respect to preparation involving the component carbon have been extended and established in the sense that we now also pursue the more general issue of the role of carbon in the synthesis of nitrides (*Peter Höhn*). Among a number of cyanamides with remarkable framework structures we succeeded in the identification of a cyano-nitrido-nickelate(0). Consequently, the question at hand is now for the accessibility of carbo-nitrido-metalates. This research field is intimately related to our efforts on inverse (metal rich) perovskites (*Rainer Niewa* together with *Walter Schnelle* and *Frank R. Wagner*) in which the electron concentration can be tuned via the non-metallic minority components (C, N, O). Our quest for perfect characterization of new compounds and materials is ensured also in this research area by well-contrived metallographic methods (*Ulrich Burkhardt*), optimally adjusted

and refined methods for chemical analysis (*Gudrun Auffermann*) along with precise structural investigations (*Horst Borrmann*).

We have started, together with *Mehmet Somer* (Koç University), *Stefano Leoni* and *Rainer Niewa*, investigations on nitrido- and oxo-beryllates. This work is now carried forward in our laboratory of high safety standards. Moreover, our research concerning the volume chemistry of nitrogen and hydrogen is successfully pursued further by *Welf Bronger* (RWTH Aachen) and *Miroslav Kohout*. In concert with *Yuri Grin*, we aim at the expansion of our concepts towards intermetallic compounds.

Last but not least we shall mention the newly installed research project Atomistic Simulations. Here, *Dirk Zahn* (together with *Oliver Hochrein*) investigates the mechanisms involved in the aggregation of ions as well as the nucleation and the growth of crystals. Specialized methods of simulations allow for the hitherto inaccessible study of such processes. Close collaborations have been established with *Gotthard Seifert* and *Stefan Kaskel* (TU Dresden) as well as with *Jürgen Brickmann* (TU Darmstadt). Within our institute we engage in intimate co-operative exchange specifically with respect to nucleation and formation of new structures (*Stefano Leoni* and *Yuri Grin*).

More detailed reports concerning the above listed research fields and projects can be found on pages 55, 79, 109, 180, 191, 194, 201, 206, 209, 212, 215, 232, 250, 270, 273, 276, 279, and 284.

The research field Inorganic Chemistry assists in the development and further improvement of the competence group Chemical Analytics. The competence group Theory is supported methodically as well as by providing manpower.