

Chemische Metallkunde

Prof. Dr. Yuri Grin

Die Forschungsaktivitäten im Bereich Chemische Metallkunde 2003–2005 sind auf intermetallische Verbindungen gerichtet und können drei Richtungen zugeordnet werden:

- Präparationsmethoden,
- Kristallstruktur und Eigenschaften,
- Analyse der chemischen Bindung.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Neu- und Weiterentwicklung von Präparationstechniken intermetallischer Phasen gewidmet. Ein neuer und ungewöhnlicher Weg zur Herstellung von intermetallischen Verbindungen wurde mit der Benutzung von ionischen Flüssigkeiten zur Reaktionsführung eingeschlagen (*Soft Preparation of Intermetallic Phases: New Metastable Modification of Germanium in Form of an Empty Clathrate-II*). Die Aufbauarbeiten am speziellen Laboratorium hoher Schutzklasse für synthetische Arbeiten mit Elementen und Verbindungen in feinverteilter Form wurden erfolgreich beendet. Unter besonderen Schutzmaßnahmen (es wurde ein über den jetzigen Sicherheitsstandard hinausgehendes und damit zukunftsicheres Schutzkonzept realisiert) werden hier Verbindungen von Beryllium, Osmium, Thallium sowie von Aktiniden wie Uran und Thorium hergestellt und Einkristallzüchtungen durchgeführt. Anschließend werden die Präparate metallographisch und röntgenographisch charakterisiert (*Das Laboratorium hoher Schutzklasse*). Eine Weiterentwicklung der Spark-Plasma-Technik führte, in Kooperation mit den Firmen SPS SYNTEX Inc. (Tokio) und MBRAUN (München-Garching), zum Aufbau einer neuartigen Spark-Plasma-Anlage für Arbeiten in Argon-Atmosphäre. Damit wurde auch dieser Syntheseweg auf den im Institut üblichen hohen Präparationstandart angepasst (*Spark-Plasma-Synthese in Schutzatmosphäre*). Nach Optimierung der Anlage und Durchführung von aufwändigen Kalibrationen wurden die ersten Chlathrate und chlathrat-ähnliche Verbindungen durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese dargestellt (*Darstellung intermetallischer Clathrate und chlathrat-ähnlicher Verbindungen bei Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen*). Zur Herstellung von intermetallischen Verbindungen in

einkristalliner Form wurde die Methode der Hoch-Temperatur-Filtration technisch weiterentwickelt und konnte zum ersten Mal bis zu einer Temperatur von 1100 °C eingesetzt werden. Die Erweiterung des Temperaturbereichs führte zur Entdeckung von neuen Verbindungen des Rhodiums und Iridiums (*Structural Complexity without Pentagonal Symmetry: New Binary Gallides and Aluminides Prepared by High Temperature Centrifugation Aided Filtration*). Die ersten Schritte zur Präparation an der Phasengrenze in Systemen mit Mischungslücken wurden durchgeführt (*Crystallization Processes in Metallic Systems with Miscibility Gap in the Liquid State*). Schließlich wurden auch die Transportreaktionstechniken weiterentwickelt (*Chemical Transport of Rare-Earth Compounds with Complex Anions*).

Eine große Gruppe von Forschungsprojekten, die in enger Zusammenarbeit mit dem Forschungsbereich Festkörperphysik realisiert wurden, ist Verbindungen mit speziellen physikalischen Eigenschaften gewidmet. Die Präparation von Alkalimetall-Eisen-Antimoniden mit der Kristallstruktur des $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ -Typ („filled skutterudites“) ermöglichte eine Reihe von einmaligen Untersuchungen zur Natur und den physikalischen Eigenschaften dieser Materialienklasse (*Filled Skutterudites — Physics and Chemistry of Iron Antimonides of Alkali, Alkaline-Earth, and Rare-Earth Metals*). Auch die Arbeit an intermetallischen Clathraten und chlathratartigen Phasen wurde erfolgreich fortgesetzt. Hier ist insbesondere die Aufklärung der chemischen Natur der Tieftemperatur-Phasenübergänge in $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ zu unterstreichen (*Advances in Clathrate Research*).

Bei einer weiteren Gruppe der Forschungsprojekte steht die Frage der Stabilität von Strukturmustern im Brennpunkt. NMR-Messungen wurden effizient eingesetzt, um wichtige Fragen der Ordnung/Unordnung in Strukturmustern zu beantworten und deren Zusammenhang mit der chemischen Bindung zu erforschen (*Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Intermetallic Compounds*). Die entsprechende Technik dafür wurde in Zusammenarbeit mit dem Forschungsbereich Festkörper-

Chemical Metals Science

Prof. Dr. Yuri Grin

The research activities within the field of Chemical Metals Science are focussed on intermetallic compounds and can be classified in three groups:

- Preparation methods,
- Crystal structure and properties,
- Analysis of the chemical bonding.

Special attention was paid to new and further developments of the preparation techniques of intermetallic phases. A novel and unusual synthesis route for intermetallic compounds was introduced by the application of ionic liquids for performing chemical reactions (*Soft Preparation of Intermetallic Phases: New Metastable Modification of Germanium in Form of an Empty Clathrate-II*). The construction work on the special laboratory of high safety standards was successfully finished. A safety concept was implemented which goes beyond the current safety standards and is, therefore, future-oriented. Here, the compounds of beryllium, osmium, thallium as well as actinides like uranium or thorium can be prepared under special protection, and single crystals of them can be grown. The materials can be characterized metallographically and by X-ray diffraction (*Laboratory of High Safety Standard*).

Further development of the spark-plasma technique in cooperation with the companies SPS SYNTEX Inc. (Tokyo) and MBRAUN (München-Garching) led to the construction of a novel setup for handling of samples in an argon atmosphere. In this manner, also the spark-plasma synthesis route was adjusted to the usual high preparation standards in the institute (*Spark-Plasma Synthesis in an Inert Gas Atmosphere*). After optimisation of the machines and calibration procedures the first successful preparations of clathrates and clathrate-like compounds were performed by the high-temperature high-pressure techniques (*Preparation of Intermetallic Clathrates and Clathrate-like Compounds at High-Pressure and High-Temperature Conditions*). For preparation of intermetallic phases in single-crystalline form the method of centrifugation-aided filtration was further developed and can now be applied up to temperatures of 1100 °C. This improvement resulted immediately

in the discovery of novel compounds of rhodium and iridium (*Structural Complexity without Pentagonal Symmetry: New Binary Gallides and Aluminides Prepared by High-Temperature Centrifugation-Aided Filtration*). The first steps in the preparation at the phase boundary in systems with immiscibility gap were performed (*Crystallization Processes in Metallic Systems with Miscibility Gap in the Liquid State*). And, finally, the gas transport techniques were further improved and applied (*Chemical Transport of Rare-Earth Compounds with Complex Anions*).

A considerable number of research projects was realized in close cooperation with the research field Solid State Physics and dedicated to compounds with distinct physical properties. The synthesis of alkaline metals iron antimonides with the crystal structure of the $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ type („filled skutterudites“) allowed to performing studies on the nature and physical properties of this class of materials (*Filled Skutterudites — Physics and Chemistry of Iron Antimonides of Alkali, Alkaline-Earth- and Rare-Earth Metals*). The work on intermetallic clathrates and clathrate-like compounds was successfully continued. Here, we like to underline the discovery of the chemical nature of the low-temperature phase transitions in $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ (*Advances in Clathrate Research*).

The next group of projects focuses on the problem of the stability of structural patterns. NMR measurements were efficiently applied to answer important questions concerning order/disorder in structural patterns and to study their correlation with chemical bonding. (*Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Intermetallic Compounds*). The necessary techniques were developed in cooperation with the research field Solid State Physics (*Broad-line Solid-State NMR: New Equipment and Techniques, First Results*). A series of investigations on ternary compounds of boron with rhodium (iridium) and magnesium revealed that, depending on the chemical composition, the transition metal plays a different role (as a cation or an anion) in the formation of structural motifs (*Preparation and Bonding Peculiarities of Ternary*

physik entwickelt (*Breit-Linien-Festkörper-NMR: Neue Spektrometer und Techniken, erste Resultate*). Eine Serie von Untersuchungen an ternären Bor-Verbindungen mit Magnesium und Rhodium (Iridium) hat gezeigt, dass die Übergangsmetalle, abhängig von der chemischen Zusammensetzung, unterschiedliche Rollen (Kationen oder Anionen) beim Aufbau von Strukturmotiven spielen können (*Preparation and Bonding Peculiarities of Ternary Boron Compounds with Magnesium and Rhodium*). Im Projekt *Ternary Intermetallic Palladium Compounds with Anionic Partial Structures* wurden vom AlB_2 -Typ abgeleitete Strukturmodelle an mehreren Beispielen detailliert untersucht. In Kooperation mit dem Forschungsbereich Anorganische Chemie wurden Untersuchungen an Laves-Phasen initiiert, die sich bis zu einem interinstitutionellen Forschungsprojekt von vier Instituten der MPG entwickelten (*The Nature of Laves Phases: An Explorative Investigation of the Nb-Co System*).

Die Analyse der chemischen Bindung war ein Schwerpunkt in einer Reihe von Projekten letzter Gruppe. Um die methodische Basis dafür zu schaffen, wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt und weitere quantenchemische Werkzeuge in Zusammenarbeit mit dem Forschungsbereich Anorganische Chemie und der DFG Emmy-Nöther-Gruppe entwickelt (*Chemische Bindung und die Korrelation der elektronischen Bewegung; Elektronen-Lokalisierungsfunktion in full-potential Darstellung für kristalline Materialien; Molecular Dynamics Simulations of Pressure-Induced Phase Transitions: From Unit Cells to „Real“ Materials*).

Der Forschungsbereich Chemische Metallkunde arbeitet sehr eng zusammen mit und begleitet die Entwicklung der Kompetenzgruppen *Struktur* (Dr. H. Borrmann) und *Metallographie* (Dr. U. Burkhardt), sowie der DFG Emmy-Nöther-Gruppe von Dr. H. Rosner.

Boron Compounds with Magnesium and Rhodium). In the project *Ternary Intermetallic Palladium Compounds with Anionic Partial Structures*, several examples of structural patterns derived from the AlB_2 type were carefully investigated using several examples. In cooperation with the research field Inorganic Chemistry the study of Laves phases was initiated which later developed to an inter-institutional project of four institutes of the Max Planck Society (*The Nature of Laves Phases: An Explorative Investigation of the Nb-Co System*).

The analysis of chemical bonding is a focal point and a result in numerous projects. To establish the methodical basis for this kind of investigations, theoretical studies were performed and new quantum chemical tools were created in cooperation with the research field Inorganic Chemistry and the

DFG Emmy-Nöther group (*Chemical Bonding and the Correlation of Electronic Motion; Electron Localization Function in Full-Potential Representation for Crystalline Materials; The Correlation between Bonding Relationships and Ionic Volume Increments Exemplified by Metal Hydrides and some Intermetallic Compounds; Molecular Dynamics Simulations of Pressure-Induced Phase Transitions: From Unit Cells to "Real" Materials*).

The research field Chemical Metals Science conducts researchworks in close cooperation with and accompanies the development of the competence groups *Structure* (Dr. H. Borrmann) and *Metallography* (Dr. U. Burkhardt) as well as that of the DFG Emmy-Nöther group of led by Dr. H. Rosner.