

Praktikum Anorganische Chemie II

Studiengang Chemie/Bachelor, 6. Fachsemester, Sommersemester 2013

Skript zum Praktikumsversuch

Mikrowellenunterstützte Solvothermalsynthese intermetallischer Phasen BiM_x
($M = Pd, Pt \dots; x = 1, 2, \dots$)

Mikrowellenunterstützte Solvothermalsynthese intermetallischer Phasen BiM_x ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \dots; x = 1, 2, \dots$)

Betreuer: M. Sc. Martin Kaiser

M. Sc. Martin Heise

Ort: Labor 475

Motivation und Zielstellung

Intermetallische Verbindungen und Legierungen stehen im Fokus vieler wissenschaftlicher Untersuchungen und Publikationen.^{[1][2]}

Die Forschungsarbeiten lieferten zahlreiche vielversprechende Ergebnisse, wie:

- eine Vielfalt von Halbleitern, z. B. Verbindungen zwischen den Elementen der Gruppen 13 und 15 ^[1]
- viele supraleitende Verbindungen, z. B. Nb_3Sn ^[3]
- Thermoelektrika mit hoher Gütezahl ZT , z. B. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[4], Zintl-Phasen wie $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, teilgefüllte Skutterudite und Halb-Heusler-Verbindungen ^[5]
- neue Materialien für Dauermagneten, z. B. SmCo_5 ^[6] und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^{[7][8]}
- Formgedächtnislegierungen („shape memory alloys“), z. B. in den Systemen Ti-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, u. v. m. ^[9]
- oxidationsbeständige Legierungen für Hochtemperaturanwendungen („superalloys“) ^[2]
- u. v. a.

Es wird deutlich, dass intermetallische Verbindungen und Legierungen viele herausragende Eigenschaften aufweisen und daher immer wieder neues Anwendungspotential bieten.

Seit den späten sechziger Jahren sind eine Reihe binärer bismuthaltiger Phasen bekannt, welche den Effekt der Supraleitung aufweisen, jedoch zumeist nur unter erheblichem Aufwand synthetisierbar sind.^[10] Die Synthese intermetallischer Verbindungen erfolgt klassischerweise durch Hochdrucksynthesen bzw. durch Schmelzen (beispielsweise im Lichtbogen- oder Induktionsofen) oder durch Sintern von Phasengemischen. Dies erfordert einen hohen energetischen und zeitlichen Aufwand, was wiederum die (breite) Nutzung intermetallischer Verbindungen einschränkt.^{[11][12][13][14]} Aktuelle Forschungsarbeiten befassen sich daher verstärkt damit, neue Synthesewege bei niedrigeren Temperaturen zu entwickeln. Zum einen soll der Zugang zu bekannten Phasen und Legierungen erleichtert werden und zum anderen können völlig neue — bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabile oder metastabile — Verbindungen synthetisiert werden.^{[15][16][17][18]}

Der Fokus dieses Praktikumsversuches liegt auf der gezielten Synthese mikro-sowie nanoskaliger (röntgenographisch phasenreiner) Proben binären bismuthaltiger Phasen. Hierzu wird eine unkonventionelle mikrowellenunterstützte Niedertemperatursynthese verwendet, die eine methodische Untersuchung der Phasenbildung erlaubt. Dabei werden spezielle Aspekte der „klassischen“ Solvothermalsynthese mit neuen Aspekten der mikrowellenunterstützten Synthese (bislang vorrangig relevant für Synthesen in der organischen Chemie, siehe Abbildung 1) miteinander verknüpft.

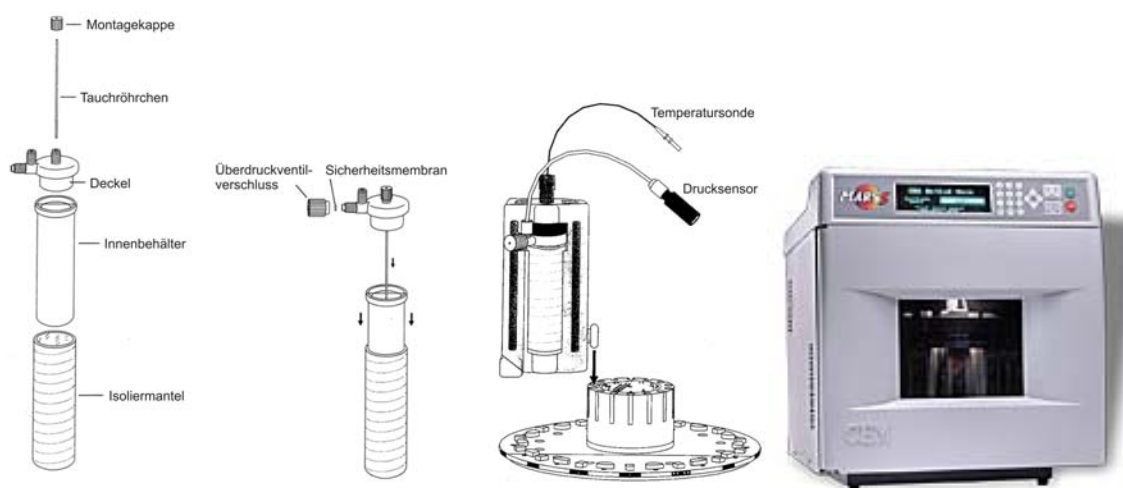


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines für die Synthese zu verwendenden Mikrowellenreaktionsgefäßes (Fa. CEM, Modell MARS 5) sowie Montage auf dem Mikrowellendrehteller; Innenbehältermaterial: TFM Fluoropolymer, Ummantelung: glasfaserverstärkter Verbundwerkstoff, Behältervolumen: 100 ml, max. Druck: 50 bar, max. Arbeitstemperatur: 250°C.

Die mikrowellenunterstützten Solvothermalsynthese wird unter Verwendung geeigneter Metallprekursoren in Polyolen^[19] durchgeführt, die gleichzeitig als Solvenz und Reduktionsmittel dienen.

Die erhaltenen Proben werden nach der Synthese einer umfassenden chemischen Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) unterzogen.

Experimentelle Arbeiten

Detaillierte Synthesevorschriften erhalten Sie am ersten Versuchstag. Die praktischen Arbeiten finden grundsätzlich im Forschungslabor (Raum 475, Chemie Neubau) statt. Im Vorfeld des Versuches findet ein Kolloquium statt.

Machen Sie sich vertraut mit den Themen

- Metalle, intermetallische Phasen und Legierungen
- Dimensionalität von Partikeln (0D, 1D, 2D und 3D)
- binäre Phasendiagramme der Systeme Bi-M
- Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und Elektronenmikroskopie (REM/TEM)

Empfohlene Literatur für die Praktikumsvorbereitung

- M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225, 167 – 172.
- D. Larcher, R. J. Partrice, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 405 – 411.
- U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, **1992**.
- F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Berlin, New York **1985**.

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, England **1995**, 1, 3 – 18.
- [2] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH, Weinheim **1995**, 1 – 14.
- [3] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit, *Phys. Rev.* **1954**, 95, 1435 – 1435.
- [4] M. Martin-Gonzalez, A. L. Prieto, M. S. Knox, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1676 – 1681.
- [5] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8768 – 8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8616 – 8639.
- [6] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, J. J. Becker, *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 1001 – 1002.
- [7] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 4176 – 4178.
- [8] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 44, 148 – 149.
- [9] Z. G. Wei, R. Sandström, S. Miyazaki, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 3743 – 3762.
- [10] B. T. Matthias, A. Jayaraman, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 640 – 643.
- [11] M. Ruck, T. Söhnle, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 785 – 791.
- [12] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2050 – 2054.
- [13] N. N. Zhuravlev, E. M. Smirnova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1966**, 10, 694 – 697.
- [14] R. G. Ross, W. Humerothery, *J. Less Common Metals* **1962**, 4, 454 – 459.
- [15] V. Simić, Ž. Marinković, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 561 – 624.
- [16] N. L. Henderson, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3212 – 3217.
- [17] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225, 167 – 172.
- [18] M.F. Groh, M. Heise, M. Kaiser, M. Ruck, *Nachr. Chem.* **2013**, 61, 26–29.
- [19] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 198 – 205.