

Blickpunkt Anorganik

Festkörpersynthese im Mikrowellenofen

Sind Festkörper einer Mikrowellenstrahlung ausgesetzt, passiert nichts bis sehr viel – abhängig von Form und Eigenschaften der Substanz. Festkörper, die sich effizient erwärmen, sind für die anorganische Chemie besonders spannend. Was geschieht beim Bestrahlen, wo liegen die Schwierigkeiten und wofür lassen sich die Prozesse nutzen?

Das elektromagnetische Strahlung Lebensmittel erwärmt, wurde durch Zufall während des zweiten Weltkriegs entdeckt. Ein Schokoriegel schmolz in der Hosentasche eines Ingenieurs der Firma Raytheon, der an einer Radaranlage arbeitete. Daraufhin patentierte die Firma die Technik und brachte den ersten Mikrowellenreaktor auf den Markt – ein menschenhoher Koloss, der eine Dritteltonne wog. 20 Jahre später waren die ersten Haushaltsmikrowellenöfen mit ähnlichem Design wie heute verfügbar; Ende der 1960er noch zu einem Preis, der heute 4000 US-Dollar entspricht.

Auch in organisch-chemischen Syntheselaboren sind Mikrowellenreaktoren verbreitet. Sie beschleunigen zum Beispiel organische Reaktionen wie C-C-Kuppelungsreaktionen und dienen dazu, Nanopartikel in Lösung herzustellen.¹⁻⁵⁾ Diese Prozesse funktionieren, weil die Mikrowellenstrahlung mit Lösungsmitteln koppelt, die ein Dipolmoment besitzen – im einfachsten Fall Wasser in Lebensmitteln – und sie dadurch erwärmt.

Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung liegt zwischen 1 und 100 GHz (300 – 3 mm Wellenlänge). Die meisten Mikrowellenreaktoren arbeiten bei 2,45 GHz (12,2 cm) und übertragen nicht genug Energie, um chemische Bindungen zu brechen.

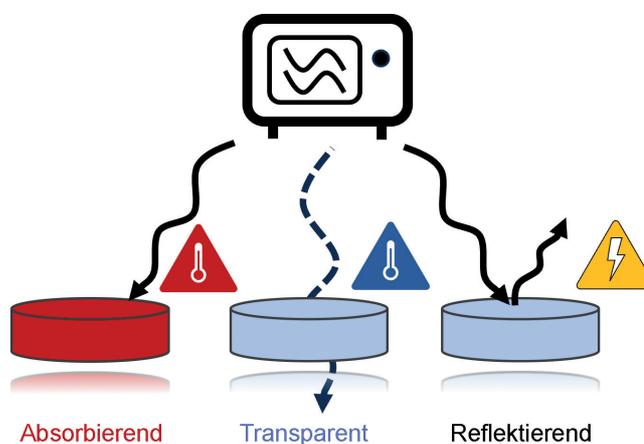


Abb. 1. Wie Mikrowellenstrahlung mit Festkörpern wechselwirkt: Absorbierende Stoffe erhitzen sich, transparente heizen sich höchstens leicht auf, reflektierende erzeugen Funken oder Plasma.

Die elektromagnetische Strahlung besteht aus einem elektrischen und einem magnetischen Teil. Typischerweise ist allerdings nur das elektrische Feld wichtig zum Heizen: An diesem richten sich die Dipole und Ionen der Probe aus. Da das Feld oszilliert, wechseln die Dipole und Ionen immer wieder ihre Orientierung. Das führt zu Molekularreibung und Dielektrizitätsverlust. Dabei wird Energie in Form von Wärme frei.

Der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ gibt die Fähigkeit an, Mikrowellenstrahlung in Wärme umzuwandeln. Je höher der Verlustfaktor, desto effizienter ist der Heizeffekt der entsprechenden Substanz.³⁾ Für Lösungsmittel gibt es Tabellen mit diesem Wert.

Festkörper mit Mikrowellen bestrahlen

Was genau geschieht im Festkörper?⁶⁾ Generell wechselwirken sie mit Mikrowellen(MW)strahlung auf eine von drei Arten (Abbildung 1): MW-transparente Stoffe sind durchlässig und heizen wenig bis gar nicht auf, beispielsweise Si-

Christina Birkel ist Professorin an der Arizona State University, USA, und Kooperationsprofessorin an der TU Darmstadt, wo sie das Gebiet der anorganischen Festkörper- und Materialchemie vertritt. Niels Kubitzka hat im Jahr 2023 bei Birkel in Darmstadt promoviert und arbeitet seit Anfang des Jahres als Postdoktorand in einem Sonderforschungsbereich zu magnetischen Materialien, an dem Birkel beteiligt ist.



lika; MW-reflektierende Stoffe wie CDs sind undurchlässig, hier kommt es häufig zu Funken oder Plasmaeffekten; MW-absorbierende Stoffe wie Graphit koppeln stark mit der MW-Strahlung und erwärmen sich effizient.

Ausgehend von den drei Klassen an Festkörpern werden die Vorgänge allerdings komplexer: Unterschiedliche Prozesse dominieren den Verlustfaktor $\tan \delta$. Zum Beispiel hängt dieser davon ab, ob der Stoff ein elektronischer oder ionischer Leiter ist oder ein Isolator. Ob die Probe in Stücken, als Granulat oder feines Pulver vorliegt, beeinflusst $\tan \delta$ ebenfalls.

Außerdem ist der Verlustfaktor temperaturabhängig: Manche Festkörper absorbieren MW-Strahlung erst bei hohen Temperaturen, wodurch ihre Temperatur plötzlich sprunghaft steigen kann. Verschiedene Oxide können sich daher radikal unterschiedlich verhalten: SiO_2 erwärmt sich kaum, wenn es Mikrowellenstrahlung ausgesetzt ist. NiO und Cr_2O_3 erwärmen sich stärker – die Temperatur von Cr_2O_3 steigt plötzlich stark, da mit höherer Temperatur auch sein dielektrischer Verlustfaktor steigt.⁷⁾

Metalle im Mikrowellenofen

Metallgegenstände sollten nicht der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt werden, da sie die Strahlung reflektieren und Funken entstehen können. Das liegt daran, dass die Strahlung kaum in das Material eindringt. Das führt zu großen Feldgradienten und daraufhin zu elektrischen Entladungen, die als Funken sichtbar sind.

Diese Effekte sind für Metallpulver unerheblich. Wie vor mehr als 30 Jahren festgestellt wurde, absorbieren Metallpulver Mikrowellenstrahlung und erhitzen sich in Minuten auf mehr als 1000°C .⁸⁾ Das liegt hauptsächlich am dielektrischen Heizen aufgrund der freien Ladungsträger.

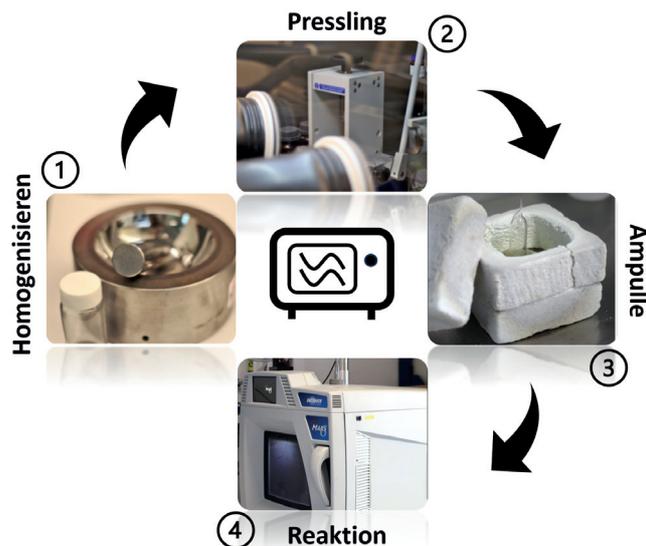


Abb. 2. Synthese im Mikrowellenofen: 1) Die Ausgangsstoffe werden miteinander vermahlen. 2) Das Reaktionsgemisch wird zu einem Pressling verdichtet. 3) Der Pressling wird in einen Tiegel oder eine evakuierte Ampulle überführt und in ein thermisch isoliertes Gehäuse gesetzt. 4) Im Mikrowellenofen läuft die Reaktion ab.

Auch andere Substanzen erwärmen sich stark durch Mikrowellenstrahlung: In ionischen Verbindungen, etwa Ionenleitern, tragen Ionenströme zum Erwärmen bei; die Strahlung regt schwache sekundäre Bindungen in Festkörpern wie Graphit an und heizt die Substanz so auf. Oft werden Reaktionsmischungen deshalb in Graphit eingebettet. Sie erwärmen sich dann von innen, wenn die Edukte mit der MW-Strahlung koppeln, und von außen durch das Suszeptormaterial Graphit.

Synthese im Mikrowellenofen

Unter den Produkten von Festkörperreaktionen sind Oxide, Chalkogenide, intermetallische Verbindungen sowie Carbide und Nitride. Protokolle und -vorschriften zur Synthese anorganischer Festkörper im Mikrowellenofen fasst Literatur 9 zusammen.

Nachdem die Produkte im Mikrowellenofen reagiert haben, werden sie danach oft noch einmal Stunden bis Tage in einem Ofen erhitzt, damit sie möglichst optimal geordnet oder kristallin werden. Das ist

besonders oft dann nötig, wenn leichte Fehlordnungen oder amorphe Bestandteile die Eigenschaften verschlechtern.

Abbildung 2 zeigt die komplette Synthese. Zunächst werden die Edukte vermischt, entweder manuell mit einem Mörser oder automatisiert mit einer Kugelmühle, in der die Edukte bereits reagieren können. Das Mischen bringt die festen Reaktionspartner dazu, untereinander zu diffundieren. Die Ausgangsstoffe wandern dann entweder in einen Aluminatiegel oder für Reaktionen unter Inertbedingungen in eine unter Vakuum verschlossene Ampulle aus Quarzglas, das Mikrowellenstrahlen nicht absorbiert. Diese wird entweder direkt in den Mikrowellenofen hineingestellt oder davor in ein Suszeptormaterial eingebettet. Werden Reaktionstemperaturen weit über 500°C erwartet, sitzt der Versuchsaufbau in einem temperaturstabilen Gehäuse, um die Innenwand des Mikrowellenofens vor zu großer Hitze zu schützen.

Mit Haushaltsmikrowellenöfen wurden schon Festkörper hergestellt, allerdings sind sie weder feuer- noch explosionsicher. Labormi-

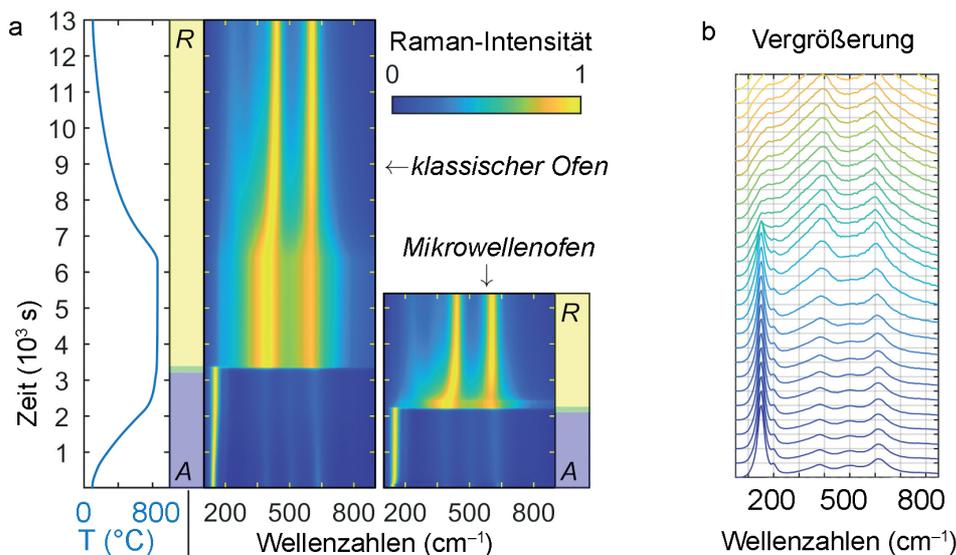


Abb. 3. In-situ-Ramanspektren der TiO_2 -Phasenumwandlung von Anatase (A) zu Rutil (R). a) Änderung der Absorption bei Erwärmung. Ofenheizen links, Mikrowellenheizen rechts. b) Vergrößerung der Ramanspektren nahe der Phasenumwandlungstemperatur.

krowellenöfen sind sicherer, haben einen größeren Innenraum und Leistung bis 1800 W. Nach der gewünschten Reaktionszeit wird das Produkt entweder langsam im Ofen abgekühlt oder abgeschreckt. Ein optisches Pyrometer zeichnet die Temperatur während der Reaktion auf. Dabei soll die Temperatur des Suszeptors gemessen werden, da dessen Emissionskoeffizient bekannt ist und in das Pyrometer eingegeben wird. Wird die Temperatur des Reaktionsgemischs direkt gemessen, ist die Messung mit einem größeren Fehler behaftet, da der Emissionskoeffizient eines sich ändernden Gemischs sich nur abschätzen lässt. Wird ein Suszeptor wie Graphit-Granulat verwendet, variieren Heizrate und finale Temperatur abhängig von der Mikrowellenleistung. Je höher die Leistung, desto höher Heizrate und Reaktionstemperatur – der Suszeptor erreicht Temperaturen über 1000°C .

Dem Mikrowelleneffekt auf der Spur

Seit Jahrzehnten wird diskutiert, ob es einen „Mikrowelleneffekt“ gibt – bewirkt die elektromagnetische Strahlung Effekte, die über

das Heizen hinausgehen?

Experimente dazu sind schwierig: Es ist schwer, den Heizeffekt von einem möglichen Mikrowelleneffekt zu trennen, da beides simultan abläuft. Außerdem sind Methoden rar, die in die Reaktionen und Abläufe während der Interaktion der Substanzen mit der Mikrowellenstrahlung blicken.

Ein im Jahr 2023 entwickelter Aufbau verspricht nun Einblicke.¹⁶⁾

Ein Ramanspektrometer sammelt sekundlich spektroskopische Daten während des Heizens unter Mikrowellenbedingungen. So werden chemische Prozesse mit präziser Zeitaufklärung verfolgt. Ein zweiter Ofen, der in den Strahlengang des Ramanspektrometers eingesetzt werden kann, liefert die entsprechenden Daten unter Heizbedingungen ohne Mikrowellenstrahlung.

Dadurch lässt sich zum Beispiel vergleichen, bei welchen Temperaturen die chemischen Reaktionen auftreten oder welche Zwischenprodukte sich bilden. Ramanspektroskopie eignet sich auch für amorphe Spezies. Damit lassen sich auch Reaktionen untersuchen, die wegen niedriger Reaktionstemperaturen keine kristallinen Verbindungen liefern.

Phasenumwandlung von TiO_2 als Modellsystem

Mit Ramanspektroskopie wurde die Strukturänderung des Titandioxids Anatase zu Rutil aufgezeichnet (Abbildung 3): links im normalen Ofen, rechts im Mikrowellenofen. Beide Fälle zeigen, wann sich die Struktur ändert. Das starke Signal bei 150 cm^{-1} (Anatase) verschwindet, wenn die Temperatur der Phasenumwandlung erreicht ist. Stattdessen sieht man zwei neue Signale bei etwa 400 cm^{-1} und 600 cm^{-1} (Rutil).

Der Prozess im Mikrowellenofen läuft demnach schneller als unter konventionellen Ofenbedingungen. ▶

AUF EINEN BLICK

Bestrahlung mit Mikrowellen lässt manche Festkörper kalt, andere erhitzen sich und ändern dabei ihre Phase oder reagieren mit anderen Reaktionspartnern.

Das ist nicht neu, aber jetzt lässt sich sekundengenau klären, was dabei passiert.

Damit ließe sich einem Mikrowelleneffekt auf die Spur kommen, der über das bloße Heizen hinausgeht.

Die Beiträge zur Serie Blickpunkt Anorganik verfassen seit Juni 2024 im Wechsel Christina Birkel und Simon Krause.

Die blaue Kurve in Abbildung 3a zeigt den Temperaturverlauf, allerdings wird die Temperatur nur bei Durchführung mit dem Ofen mit einem Thermoelement gemessen. Im Mikrowellenofen lässt sich die Temperaturmessung mit diesem Aufbau nicht messen. Jedoch lässt sich die Temperatur auch durch Änderung von Signalposition, -breite oder beidem aus den Daten ermitteln – daran arbeitet die Gruppe aktuell.

Prinzipiell ermöglicht der Aufbau, diverse Festkörper zu untersuchen, während sie entstehen oder sich umwandeln, sofern sie ramanaktiv sind. Um ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, sollten auch Ex-situ-Charakterisierungsmethoden eingesetzt werden, auch wenn diese nur schnappschussartige Einblicke erlauben: Beispiels-

weise liefert Röntgendiffraktion Informationen zu Zusammensetzung und Struktur und Elektronenmikroskopie zu Morphologie sowie chemischer Zusammensetzung.

In-situ-Ramanspektroskopie wird dafür sorgen, dass jede ramanaktive Spezies während des Heizens untersucht und identifiziert wird – mit Mikrowellen und konventionell. ■

- 1) Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J., *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 279–282
- 2) Kappe, C. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6250–6284
- 3) Dallinger, D. *Chem. Unserer Zeit* 2013, 47, 356–366.
- 4) Martina, K., Cravotto, G., Varma, R. S., *J. Org. Chem.* 2021, 86, 13857–13872
- 5) Saloga, P. E. J., Kästner, C., Thünemann, A. F., *Langmuir* 2018, 34, 147–153.
- 6) Kitchen, H. J., Vallance, S. R., Kennedy, J. L., et al., *Chem. Rev.* 2014, 114, 1170–1206
- 7) Rao, K. J., Vaidyanathan, B., Ganguli, M., and Ramakrishnan, P. A., *Chem. Mater.* 1999, 11, 882–895
- 8) El Khaled, D., Novas, N., Gazquez, J. A., Manzano-Agugliaro, F., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 82, 2880–2892
- 9) Levin, E. E., Grebenkemper, J. H., Pollock, T. M., Seshadri, R., *Chem. Mater.* 2019, 31, 7151–7159.
- 10) Birkel, A., Darago, L. E., Morrison, et al., *Solid State Sci.* 2012, 14, 739–745.
- 11) Biswas, K., Muir, S., Subramanian, M. A., *Matr. Res. Bull.* 2011, 46, 2288–2290
- 12) Birkel, C., Zeier, W., Douglas, J. et al., *Chem. Mater.* 2012, 24, 2558–2565
- 13) Hamm, C. M., Diop, L. V. B., Zhang, H., Gutfleisch, O., Birkel, C. S. *Phys. Status Solidi C* 2017, 14, 1700027
- 14) Hamm, C. M., Schäfer, T., Zhang, H., Birkel, C. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, 642, 1397–1401
- 15) Kubitzka, N., Beckmann, B., Jankovic et al., *Chem. Mater.* 2024, 36, 1375–1384
- 16) Jamboretz, J., Reitz, A., Birkel, C.S., *J. Raman Spectrosc.* 2023, 54, 296

Spermium, Eizelle und Ionenkanal

Proteine in Eizellen werden alt und schützen ihre Umgebung

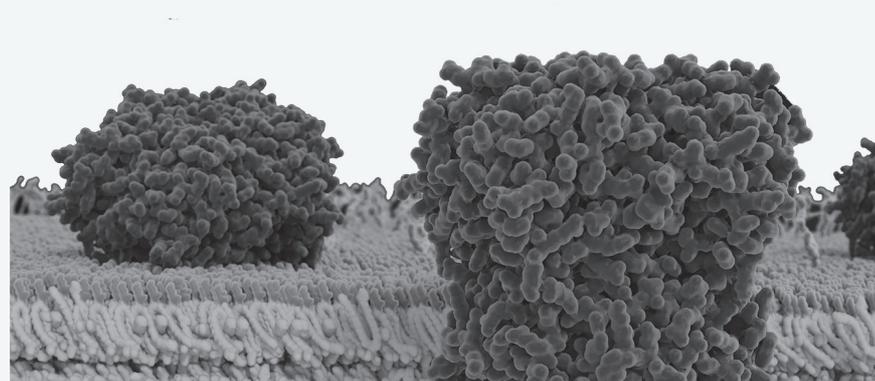
Weibliche Säugetiere haben sämtliche Eizellen von Geburt an – auch der Mensch. Bis die Eizellen befruchtet werden, müssen sie also teils Jahrzehnte halten. Wie ein Göttinger Forschungsteam herausgefunden hat, leben viele Proteine in Eierstöcken länger als andere. Normalerweise bauen Zellen die meisten ihrer Proteine nach wenigen Tagen ab. Viele der annähernd 8900 untersuchten Proteine in Eizellen halten aber jahrelang. Einige davon schützen die Zellen, etwa indem sie DNA reparieren oder verhindern, dass Proteinklumpen entstehen.

Nat. Cell Biol., doi: 10.1038/s41556-024-01442-7

Mensch nutzt Methylierungscode, um Spermien herzustellen

Damit der Körper Spermien produziert, schaltet er Gene ein und aus. Dazu muss die DNA an bestimmten Stellen methyliert sein. Wie Forschende beobachteten, ändert sich das Muster dieser Methylierung im Laufe der Spermienproduktion. Um das zu verfolgen, haben die Forschenden die DNA der Zellen sequenziert, die die Spermien hervorbringen. Dabei zeigte sich außerdem: Bei Männern, die wenig Spermia produzieren, sind manche DNA-Abschnitte falsch methyliert.

Am. J. Hum. Genet., doi: 10.1016/j.ajhg.2024.04.017



Zwei Schaltstellen entscheiden, ob sich Kaliumkanal öffnet

Der TREK-Kanal ist ein zweiporiger Kaliumkanal im Körper. Funktioniert er nicht richtig, können daraus Epilepsie und Depressionen folgen. Forschende in Berlin und Kiel haben herausgefunden: Ob der TREK-Kanal sich öffnet oder schließt, hängt unter anderem davon ab, ob er phosphoryliert ist. Damit der Kanal seine Konformation ändert, müssen zwei Regionen miteinander kommunizieren: die am Ende des Kanals, die die Phosphorylierung erkennt, und ein Filter im Inneren. Dieser steuert, ob – und welche – Ionen der Kanal durchlässt. Die beiden Regionen liegen weit auseinander, sind jedoch Molekulardynamik-Simulationen zufolge über zwei Pfade verbunden.

Nat. Commun., doi: 10.1038/s41467-024-48823-y

Luca Blicher