

# Einlagerungsverbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen

Von Prof. Dr. WALTER RÜDORFF\*)

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium können „stufenweise“ zwischen die Kohlenstoff-Schichten des Graphit-Gitters eingelagert werden. Aus Lösungen der Alkali- und höheren Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak oder organischen Aminen bilden sich mit Graphit Ammoniakate oder Amine von Alkali- bzw. Erdalkali-graphit-Verbindungen, mit Schwermetall-disulfiden vom Typ des  $\text{MoS}_2$  Alkali- bzw. Erdalkali-metallsulfid-Verbindungen. In diesen metallischen Einlagerungsverbindungen wirken die Graphit- bzw. Metalldisulfid-Schichten als Elektronenacceptoren gegenüber den elektropositiven Alkali- oder Erdalkalimetallen.

## 1. Alkali-graphit-Verbindungen

### 1. Kalium-, Rubidium- und Cäsium-graphit

Als Einlagerungsverbindungen bezeichnet man Substanzen, bei denen in das Gitter eines Elementes oder einer Verbindung andere Atome, Ionen oder Moleküle als „Gastkomponente“ eingelagert sind, wobei das Verhältnis der Atome des „Wirtsgitters“ zu denen der Gastkomponente meist nicht stöchiometrisch ist. Beispiele dafür sind die metallischen Hydride, Carbide und Nitride von Ti, V, Mo, W und anderen Übergangsmetallen.

Hier sollen nur Verbindungen behandelt werden, in denen Alkali- bzw. Erdalkalimetalle als Gastkomponente auftreten. Solche Einlagerungsverbindungen mit Alkalimetallen sind zuerst beim Graphit gefunden worden. *Fredenhagen*<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von geschmolzenem oder dampfförmigem Kalium, Rubidium bzw. Cäsium auf Graphit bei 250 bis 300 °C ein bronzefarbenes Produkt  $\text{C}_8\text{K}$ , das bei höherer Temperatur in eine alkali-ärmere, tiefblaue Verbindung überging. In diesen Alkali-graphit-Verbindungen sind nach *Schleede*<sup>2)</sup> Alkali-Schichten zwischen die unverändert gebliebenen Graphit-Schichten eingelagert. In den Verbindungen  $\text{C}_8\text{K}$  alternieren C- und Me-Schichten, in den alkali-ärmeren blauen Verbindungen folgt erst nach jeder zweiten C-Ebene eine Me-Schicht. Neuere Untersuchungen an den Systemen Kalium-Graphit und Rubidium-Graphit führten zu weiteren, alkali-ärmeren „Stufen“ mit Alkali-Schichten nur in jeder dritten, vierten oder fünften Schichtlücke des Graphit-Gitters<sup>3)</sup>.

Die stufenweise Einlagerung von Fremd-Atomen in das Graphit-Gitter, wie sie zuerst an den Graphit-Salzen<sup>4)</sup> beobachtet worden ist, ist also auch für die Alkali-graphit-Verbindungen charakteristisch.

Zusammensetzung	Farbe	Identitätsperiode I in Richtung der c-Achse*) [Å]
1. Stufe . . . . . $\text{C}_8\text{K}$	bronze	5,41
2. Stufe . . . . . $\text{C}_{24}\text{K}$	blau	$8,76 = 5,41 + 1 \times 3,35_s$
3. Stufe . . . . . $\text{C}_{36}\text{K}$	schwarz-blau	$12,12 = 5,41 + 2 \times 3,35_s$
4. Stufe . . . . . $\text{C}_{48}\text{K}$	schwarz	$15,48 = 5,41 + 3 \times 3,35_s$
5. Stufe . . . . . $\text{C}_{60}\text{K}$	schwarz	$18,83 = 5,41 + 4 \times 3,35_s$

\*) Berechnet aus den (001)-Interferenzen ohne Berücksichtigung der basis-parallelen Verschiebung der C-Ebenen.

Tabelle 1. Zusammensetzung und Identitätsperioden  $I_0$  der 1. bis 5. Stufe von Kalium-graphit

\*) Nach Vorträgen vor den GDCh-Ortsverbänden in Tübingen am 30. 1. 1959 und in Stuttgart am 9. Mai 1959.

1) K. *Fredenhagen* u. G. *Cadenbach*, Z. anorg. allg. Chem. 158, 249 [1926]; K. *Fredenhagen* u. H. *Suck*, ebenda 178, 353 [1929].

2) A. *Schleede* u. M. *Wellmann*, Z. physik. Chem., Abt. B 78, 1 [1932].

3) W. *Rüdorff* u. E. *Schulze*, Z. anorg. allg. Chem. 277, 156 [1954].

4) A. *Frenzel* u. *Ulrich Hofmann*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 511 [1934]; W. *Rüdorff* u. *Ulrich Hofmann*, Z. anorg. allg. Chem. 238, 1 [1938]; W. *Rüdorff*, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 42 [1938].

Aus Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der einzelnen Stufen von Kalium-graphit zu ersehen. Entsprechende Werte ergeben sich für Rubidium-graphit. Diese Formeln sind „Idealformeln“, da jede Stufe einen gewissen Homogenitätsbereich besitzt. Bei größeren Abweichungen von der Idealformel treten zwei Stufen nebeneinander auf, z. B. bei Präparaten der Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{K}$  die 2. und 3. Stufe, woraus hervorgeht, daß die einzelnen Stufen diskontinuierlich ineinander übergehen.

Unter der Annahme, daß die Alkali-Schichten in der 1. und 2. Stufe gleich dicht besetzt sind, hatte *Schleede*<sup>2)</sup> für die 2. Stufe aus der Struktur die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{K}$  abgeleitet. Jedoch bilden die Me-Atome in der 2. und in den folgenden, alkali-ärmeren Stufen eine weniger dichte Packung als in der 1. Stufe, so daß beim Übergang von der 1. zur 2. Stufe der Alkali-Gehalt um mehr als die Hälfte absinkt. Dementsprechend tritt in der isobaren Abbaukurve von  $\text{C}_8\text{K}$  ein erster deutlicher Haltepunkt bei  $\text{C}_{24}\text{K}$  auf<sup>5)</sup>.

Durch die Einlagerung von Alkali-Schichten vergrößert sich der senkrechte Abstand der C-Ebenen von 3,35 Å auf 5,41 Å bei der Kalium-Verbindung und auf 5,61 Å bzw. 5,95 Å bei der Rubidium- bzw. Cäsium-Verbindung. Dieser Abstand wird auch in den alkali-ärmeren Stufen aufrecht erhalten, wie aus der Größe der Identitätsperioden in Richtung der c-Achse zu erkennen ist (Tabelle 1, Spalte 4). Außerdem ist mit der Einlagerung eine basis-parallele Verschiebung der C-Ebenen verbunden. Die jeweils einer Alkali-Schicht benachbarten C-Ebenen nehmen identische Lagen ein, während die anderen Ebenen wie in der hexagonalen Modifikation des Graphits gegeneinander versetzt

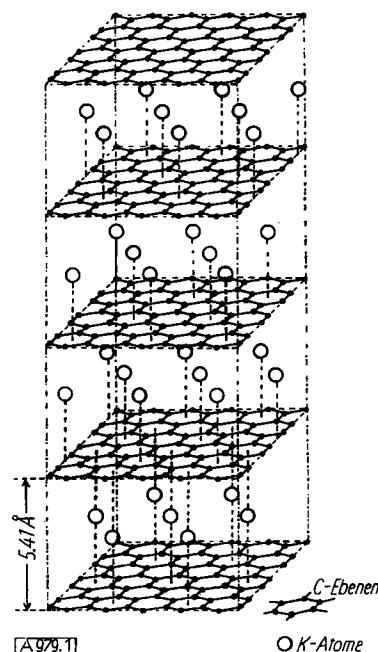


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{C}_8\text{K}$

5) A. *Hérolt*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 838 [1951].

bleiben. Der Grund für diese Verschiebung ist darin zu suchen, daß bei dieser Anordnung die Me-Atome stets über und unter einem C-Sechseck zu liegen kommen und von 12 C-Atomen im gleichen Abstand (3,07 Å bei  $C_8K$ ) umgeben sind. Abb. 1 zeigt die Struktur von  $C_8K$  und Abb. 2 die Aufeinanderfolge von C- und Me-Schichten in der 2.-5. Stufe.

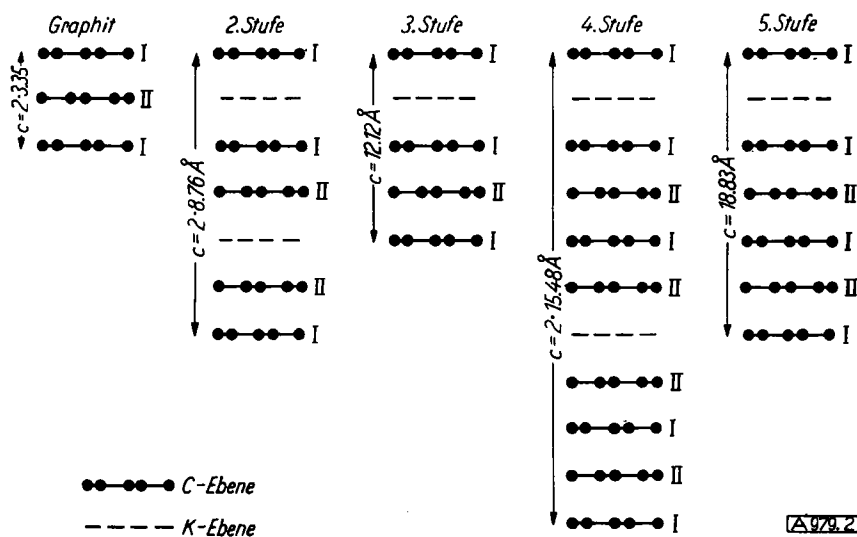


Abb. 2. Schematische Darstellung der Aufeinanderfolge der C- und K-Ebenen in der 2. bis 5. Stufe von Kaliumgraphit

In der 1. Stufe bilden die Me-Atome ein Dreiecknetz, in der 2. und den folgenden Stufen ein Sechsecknetz, das aus dem Dreiecknetz durch Herausnahme eines jeden dritten Me-Atoms entstanden ist.

Alle Alkali-graphit-Verbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, die alkali-reichsten sogar pyrophor. Durch Wasser werden sie unter stürmischer  $H_2$ -Entwicklung und Bildung von MeOH zersetzt. Der zurückbleibende Graphit enthält stets noch geringe Mengen von Alkali.

In neuerer Zeit hat  $C_8K$  als Katalysator bei der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Äthylen Verwendung gefunden, wobei Alkylierung sowohl im Kern als auch in der Seitenkette eintreten kann<sup>6)</sup>.

## 2. Verhalten von Graphit gegenüber Natrium, Lithium und den Erdalkalimetallen

Obwohl schon Tammann<sup>7)</sup> beobachtet hatte, daß Kohlestäbchen bei 500 bis 900 °C durch Natrium-Dampf angegriffen werden und zerfallen, ist es bis vor kurzem nicht gelungen, definierte Einlagerungsverbindungen mit Natrium zu erhalten. Hérol<sup>8)</sup> konnte bei Einwirkung einer Natrium-Cäsium-Legierung auf Graphit zwar beide Metalle zusammen einlagern, jedoch betrug das Na:Cs-Verhältnis in dem Einlagerungsprodukt nur 0,12. In jüngster Zeit haben Asher und Wilson<sup>9)</sup> durch Erhitzen von Graphit mit 3% Natrium im Gebiet zwischen 150 bis 400 °C ein tiefvioletttes Produkt  $C_{84}Na$  mit der Struktur einer 8. Stufe ( $I_c = 28,0 \text{ Å} = 1 \times 4,50 + 7 \times 3,35 \text{ Å}$ ) erhalten. Trotz weitgehender Variierung der Versuchsbedingungen ist es aber bisher nicht gelungen, natrium-reichere Verbindungen, etwa eine 1. oder 2. Stufe zu erhalten<sup>10)</sup>.

Lithium bildet mit Graphit oberhalb 500 °C und bei langen Reaktionszeiten das Carbid  $Li_2C_2$ . Zwischendurch sollen nach Hérol<sup>8)</sup> Produkte auftreten, die sich in ihren

Eigenschaften deutlich von dem Carbid unterscheiden. So wurde bei der Bruttozusammensetzung  $C_4Li$  ein Präparat erhalten, das härter als Graphit war und beim Zerreiben ein goldgelbes Pulver gab. Die Zersetzung mit Wasser lieferte neben Wasserstoff aber auch Acetylen. Ob es sich bei diesen Produkten, die sich in ihren Eigenschaften von den anderen Alkali-graphit-Verbindungen unterscheiden, um Einlagerungsverbindungen handelt, muß noch offen bleiben.

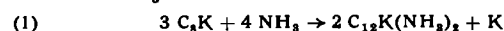
Von den Erdalkalimetallen reagieren Calcium, Strontium und Barium bei hohen Temperaturen mit Graphit unter Carbid-Bildung.

## 3. Ammoniakate und Amine der Alkali- und Erdalkali-graphit-Verbindungen

Während sich in der Reihe der Alkali- und Erdalkalimetalle, wenn sie im geschmolzenen oder gasförmigen Zustand vorliegen, deutliche Unterschiede im Verhalten gegenüber Graphit abzeichnen, reagieren die Lösungen dieser Metalle in flüssigem Ammoniak gleichartig und geben leicht  $NH_3$ -haltige Einlagerungsverbindungen<sup>11, 12)</sup>.

Ist das Metall in der  $NH_3$ -Lösung im Überschuß vorhanden, so entsteht eine tiefblaue, stark gequollene Graphit-

Verbindung mit der Struktur einer 1. Stufe und der angenäherten Zusammensetzung  $C_{12}Me(NH_3)_2$  (vgl. Tabelle 2). Die K-, Rb- und Cs-Verbindungen können auch aus der 1. Stufe  $C_8Me$  durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak erhalten werden. Hierbei wird ein Drittel des Alkalimetalls aus dem Graphit herausgelöst, und es treten dafür zwei Molekeln  $NH_3$  in das Gitter ein:



Ist der Graphit im Überschuß, so entfärben sich die blauen  $NH_3$ -Lösungen in kurzer Zeit. Bei einem Verhältnis von 1 Me auf  $\sim 28$  C-Atome erhält man eine röntgenographisch einheitliche 2. Stufe, die bei den Erdalkali-Verbindungen bis zu 4  $NH_3$  pro 1 Me bindet.

1. Stufe		2. Stufe	
Zusammensetzung	$I_c$ [Å]	Zusammensetzung	$I_c$ [Å]
$C_{10,6}Li(NH_3)_{1,8}$ . . . .	6,6 <sub>2</sub>	$C_{28,8}Li(NH_3)_{1,7}$	9,9 <sub>2</sub>
$C_{13,4}Na(NH_3)_{2,0}$ . . .	6,6 <sub>3</sub>	$C_{28,7}Na(NH_3)_{2,1}$	9,9 <sub>7</sub>
$C_{12,5}K(NH_3)_{2,1}$ . . .	6,5 <sub>6</sub>	$C_{28,7}K(NH_3)_{2,0}$	9,9 <sub>4</sub>
$C_{11,9}Rb(NH_3)_{2,0}$ . . .	6,5 <sub>8</sub>		
$C_{12,8}Cs(NH_3)_{2,2}$ . . .	6,5 <sub>8</sub>		
$C_{12,4}Ca(NH_3)_{2,2}$ . . .	6,6 <sub>3</sub>	$C_{28,4}Ca(NH_3)_{2,1}$	9,9 <sub>2</sub>
$C_{11,3}Sr(NH_3)_{2,4}$ . . .	6,3 <sub>6</sub>	$C_{28,4}Sr(NH_3)_{2,4}$	9,8 <sub>7</sub>
$C_{10,9}Ba(NH_3)_{2,5}$ . . .	6,3 <sub>6</sub>	$C_{28,3}Ba(NH_3)_{2,9}$	9,7 <sub>2</sub>
$C_{12,1}Li(CH_3NH_2)_{1,9}$	6,9		
$C_{11,4}K(CH_3NH_2)_{1,0}$	6,8		
		$C_{28}Li(en)_{1,0}$	11,85 = 8,5 + 3,35
$C_{12,2}K(Pyr)_{1,0}$ . . . .		$C_{20,8}K(Pyr)_{0,84}$	

Tabelle 2. Ammoniakate und Amine der Alkali- und Erdalkali-graphit-Verbindungen

Auch die Ammoniakate sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber nicht mehr pyrophor. Mit Wasser reagieren sie lebhaft unter  $H_2$ -Entwicklung. Die K-, Rb- und Cs-Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftabschluß vollkommen stabil. Bemerkenswert ist, daß das eingelagerte Ammoniak selbst im Vakuum nicht abgegeben wird. Erst beim Erwärmen zersetzen sich die Verbindungen unter  $H_2$ -Abgabe und Bildung von Metall-amid. Bei der Lithium- und den Erdalkali-Verbindungen macht sich diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage bemerkbar.

<sup>11)</sup> W. Rüdorff, Erich Schulze u. O. Rubisch, Z. anorg. allg. Chem. 282, 232 [1955].

<sup>12)</sup> O. Rubisch, Dissertation, Universität Tübingen, 1956.

<sup>6)</sup> H. Podall u. W. E. Foster, J. org. Chemistry 23, 82, 401 [1958].

<sup>7)</sup> G. Tammann u. A. Sworykin, Z. anorg. allg. Chem. 168, 218 [1927].

<sup>8)</sup> A. Hérol, Bull. Soc. chim. France 1955, 999.

<sup>9)</sup> R. C. Asher u. S. A. Wilson, Nature [London] 181, 409 [1958];

R. C. Asher, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 238 [1959].

<sup>10)</sup> Eigene Versuche führten beim Erhitzen von Flockengraphit mit aus  $NaN_3$  durch thermische Zersetzung erhaltenem fein verteiltem Natrium zu einer 6. Stufe mit  $I_c = 21,25 \text{ Å}$ .

Durch die Einlagerung der Metalle zusammen mit  $\text{NH}_3$ -Molekeln wird das Graphit-Gitter stärker aufgeweitet, als es bei den reinen Alkali-graphit-Verbindungen der Fall ist, und zwar bei den Ammoniakaten der Alkali-Verbindungen und der Calcium-Verbindung auf 6,6 Å, bei der Sr- und Ba-Verbindung nur auf 6,4 Å. Die Größe des eingelagerten Metalls macht sich also bei den Ammoniakaten im Schichtabstand nicht mehr bemerkbar. Wahrscheinlich ist hier die Konstanz der Aufweitung darauf zurückzuführen, daß der Schichtabstand durch das Ammoniak bestimmt wird und die verschiedenen Metalle in Lücken des  $\text{NH}_3$ -Teilgitters genügend Platz finden. Für die Richtigkeit dieser Vorstellung läßt sich anführen, daß der Schichtabstand größer wird, wenn an Stelle von  $\text{NH}_3$  die größeren Moleküle Methylamin oder Äthylendiamin eingelagert werden.

In der tiefblauen 1. Stufe der Lithium-methylamin-graphit-Verbindung, die sich analog wie die  $\text{NH}_3$ -Verbindung darstellen läßt, beträgt der Schichtebenen-Abstand 6,9 Å (vgl. Tab. 2). Fast den gleichen Wert findet man für die Kalium-Verbindung, die aber nur 1  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  gebunden enthält. Sie entsteht bei sehr langem Behandeln von  $\text{C}_6\text{K}$  mit flüssigem Methylamin. Auch Äthylendiamin läßt sich zusammen mit Lithium in Graphit einlagern, allerdings nur zu einer 2. Stufe, in der der C-Ebenenabstand sogar auf 8,35 Å aufgeweitet ist<sup>13)</sup>.

Eine Bestimmung der Aufweitung in den Pyridin-Einlagerungsverbindungen war wegen der komplizierten Debyeogramme dieser Verbindungen bisher noch nicht mit Sicherheit möglich.

An die Stelle des Alkalimetalls können auch Tetramethyl- bzw. Tetraäthylammonium treten<sup>12, 13)</sup>. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde die blaue Lösung, die bei der Elektrolyse der Ammoniumazide in flüssigem Ammoniak entsteht, mit Graphit bei  $-50^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Menge des eingelagerten Tetraäthylammoniums konnte nach Zersetzung der Verbindung mit Jod, gelöst in Chloroform, durch Fällung mit Kalignost bestimmt werden. Als höchster Wert wurde ein Verhältnis von 1  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$  auf 23 bis 26 C-Atome gefunden, d. h. es war überwiegend eine 2. Stufe des Tetraäthylammonium-graphits entstanden. Im Vergleich zu der blauen „Radikal“-Lösung, die sich schon bei  $-78^\circ\text{C}$  in einigen Stunden zersetzt, ist die Einlagerungsverbindung wesentlich stabiler, denn sie ist noch bei  $-40^\circ\text{C}$  unter flüssigem  $\text{NH}_3$  längere Zeit ohne merkliche Veränderung haltbar.

Tetraäthylphosphonium-graphit bildet sich auf Graphit-Kathoden bei der Elektrolyse von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{N}_3$  in flüssigem  $\text{NH}_3$ , doch wird hier nur ein  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}$  auf etwa 60 C-Atome eingelagert.

#### 4. Die Bindung in den Alkali-graphit-Verbindungen

Die Alkali-graphit-Verbindungen sind als intermetallische Verbindungen mit polarem Charakter aufzufassen, wie es nach Zintl<sup>14)</sup> bei Verbindungen zwischen einem edlen und einem unedlen Metall stets der Fall ist.

	Me-Inkrement in $\text{C}_6\text{Me}$ [cm <sup>3</sup> ]	Atom-Volumen Me [cm <sup>3</sup> ]	Ionen-Volumen $\text{Me}^+$ [cm <sup>3</sup> ]
$\text{C}_6\text{K}$	25,7	43,4	16
$\text{C}_6\text{Rb}$	30,3	53,1	20
$\text{C}_6\text{Cs}$	33,6	65,9	26

Tabelle 3. Rauminkremente der Alkalimetalle in den Alkali-graphit-Verbindungen

Als ersten Hinweis auf die polare Natur kann man die Größe der Raum-Inkremente der Alkalimetalle in den Einlagerungsverbindungen ansehen<sup>15, 16)</sup>. Die aus den Molvolumina nach Abzug des Atomvolumens des Graphits sich

ergebenden Werte liegen schon recht nahe bei den Ionen-volumina, wie man sie in salzartigen Verbindungen findet (vgl. Tabelle 3). Dies bedeutet, daß die Bildung der Einlagerungsverbindungen aus Graphit und Alkalimetall mit einer starken Kontraktion verbunden ist, die beim Cäsium als dem elektropositivsten Metall am größten ist.

Aus dem polaren Charakter der Verbindungen wird auch die regelmäßige Einlagerung in den alkali-ärmeren Stufen verständlich, denn die positiven Alkali-Schichten werden bestrebt sein, sich mit gleichem Abstand voneinander über das Graphitgitter zu verteilen.

Einen wertvollen experimentellen Beitrag zur Frage nach der Bindung in den Alkali-graphit-Verbindungen haben Leitfähigkeitsmessungen von Ubbelohde<sup>17)</sup> geliefert. Danach ist die Leitfähigkeit von  $\text{C}_6\text{K}$  bedeutend größer als die des Ausgangs-Graphits und zeigt außerdem einen negativen Temperaturkoeffizienten. Aus einer neueren Untersuchung<sup>18)</sup> über die Anisotropie der Leitfähigkeit geht hervor, daß die Leitfähigkeit des Graphits in Richtung parallel zu den C-Ebenen bei Einlagerung von Kalium um den Faktor 10 anwächst und größer als die von Nickel wird. Aber auch die Leitfähigkeit in Richtung senkrecht zu den C-Ebenen, die im reinen Graphit sehr niedrig ist, erhöht sich, und zwar sogar um den Faktor 100 bis 200.

Der Anstieg der Leitfähigkeit bei Einlagerung von Alkalimetall führt zu der Deutung, daß das Alkalimetall Elektronen an das Leitfähigkeitsband des Graphits abgibt, wodurch sich die Zahl der Ladungsträger erhöht. In Übereinstimmung damit besitzt die Hall-Konstante von Alkali-graphit-Verbindungen negatives Vorzeichen<sup>19)</sup>, was bei Elektronen-Leitung zu erwarten ist.

Der ausgeprägt metallische Charakter der Alkali-graphit-Verbindungen zeigt sich auch in ihrem magnetischen Verhalten<sup>3, 17)</sup>. Während Graphit einen anomalen Diamagnetismus besitzt, findet man bei den Alkali-graphit-Verbindungen — und zwar auch bei den alkali-ärmeren Stufen — einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der dem Paramagnetismus des Elektronen-Gases in einem Metall entspricht. Fast genau die gleichen Suszeptibilitäten ergeben sich auch für die Ammoniakate und die Lithium-methylamin-graphit-Verbindungen<sup>20)</sup>, woraus folgt, daß auch diesen Verbindungen die gleiche Konstitution wie den reinen Alkali-graphit-Verbindungen zukommt.

Es bleibt die Frage zu beantworten, warum Na, Ca, Sr und Ba ebenso leicht mit Graphit reagieren wie K, Rb und Cs, wenn die Metalle in flüssigem Ammoniak gelöst sind, während bei der Umsetzung mit den geschmolzenen oder dampfförmigen Metallen deutliche Unterschiede bestehen. Zweifellos hängt dies damit zusammen, daß diese Metalle in den blauen Ammoniak-Lösungen weitgehend oder vollständig ionisiert sind, wobei die Elektronen nur locker in Solvat-Komplexen gebunden sind. Daher kann aus der  $\text{NH}_3$ -Lösung der Übertritt der Elektronen zum Graphit und die damit gekoppelte Einwanderung der Metall-Kationen leichter erfolgen als bei der Reaktion mit den Metallen im Gaszustand. Im letzteren Fall spielt nämlich, worauf schon Ubbelohde<sup>17)</sup> und Hennig<sup>21)</sup> hingewiesen haben, die Ionisierungsenergie der Metalle eine entscheidende Rolle, die vom Cäsium zum Lithium und zu den Erdalkalimetallen stark ansteigt und die bei den weniger elektropositiven Elementen nicht mehr durch die Elektronegativität des

<sup>17)</sup> F. R. M. McDonnell, R. C. Pink u. A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. [London] 1951, 191.

<sup>18)</sup> A. R. Ubbelohde, L. C. F. Blackman u. J. F. Mathews, Nature [London] 183, 454 [1959].

<sup>19)</sup> M. Dzurus u. G. R. Hennig, J. chem. Physics 27, 275 [1957].

<sup>20)</sup> H. Sprissler, Tübingen 1957, unveröffentlicht.

<sup>21)</sup> G. R. Hennig: Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon. University of Buffalo, USA 1956, S. 103.

<sup>13)</sup> H. H. Sick, Dissertation, Universität Tübingen, 1959.

<sup>14)</sup> E. Zintl, diese Ztschr. 52, 1 [1939].

<sup>15)</sup> W. Bittz: Raumchemie der festen Stoffe. Akad. Verlags-Gesellschaft, Leipzig 1937.

<sup>16)</sup> W. Rüdorff, Wiener Chemiker-Ztg. 47, 172 [1944].

Graphits und die Coulombsche Energie bei der Bildung der Einlagerungsverbindung kompensiert werden kann. Die mit dem Metall zusammen eingelagerten  $\text{NH}_3$ -Moleküle stabilisieren als Komplexbildner die Einlagerungsverbindung, ähnlich wie dies bei den polyanionischen Verbindungen (z. B.  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$ ) der Fall ist, die nur in Form der Ammoniakate beständig sind, bei Entzug des Ammoniaks jedoch zerfallen<sup>22)</sup>.

## II. Metallsulfid-Einlagerungsverbindungen<sup>13, 23)</sup>

Die Fähigkeit des Graphits zur Bildung von Einlagerungsverbindungen ist durch seine Struktur und durch die besonderen Bindungsverhältnisse im Graphit-Gitter bedingt. Die starken homöopolaren Bindungen innerhalb der Graphit-Ebenen und die schwachen zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Schichten erlauben den Eintritt eines Reaktionspartners in das Gitter unter Erhaltung der C-Ebenen. Die Ursache für die Einwanderung von Alkali- und Erdalkalimetallen ist, wie im vorangehenden Kapitel ausgeführt wurde, darin zu sehen, daß die Graphit-Schichten als Elektronen-Acceptoren in Wechselwirkung mit dem Metall treten können.

Die Frage liegt nun nahe, ob auch bei anderen Elementen oder Verbindungen die Voraussetzungen für eine Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen gegeben sind. Borstickstoff, an den man zunächst denken könnte, besitzt zwar eine dem Graphit sehr ähnliche Struktur, aber eine andere Elektronen-Verteilung. Trotz gleicher Gesamtelektronenzahl von C—C und B—N befinden sich im Borstickstoff die nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Elektronen wegen der größeren Elektronen-Affinität von N gegenüber B bevorzugt am Stickstoff. Daraus erklärt sich, daß Borstickstoff farblos und ein Nichtleiter ist, und so ist auch das Ausbleiben einer Reaktion mit den Alkalimetallen verständlich<sup>24)</sup>.

Dagegen erscheinen für die Einlagerung von Alkalimetallen gewisse in Schichtengittern kristallisierende Disulfide geeignet und unter diesen in erster Linie die im  $\text{MoS}_2$ -Typ kristallisierenden Verbindungen  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$ . Das Molybdänit-Gitter ist aus  $\text{MoS}_2$ -Schichtpaketen aufgebaut, in denen die Mo-Atome von sechs S-Atomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben sind. Zwischen den Schichtpaketen sind nur schwache Kräfte wirksam, innerhalb der  $\text{MoS}_2$ -Schichten ist die Bindung dagegen wegen der kovalenten Charakter besitzenden Mo-S-Bindung<sup>25)</sup> ziemlich fest. Weiterhin sollten die  $\text{MoS}_2$ - bzw.  $\text{WS}_2$ -Schichtpakete als Elektronenacceptoren wirken können, da Mo(IV) bzw. W(IV) als mittlere Oxydationsstufen dieser Metalle eine gewisse Elektronenaffinität besitzen und im Grenzfall durch Elektronen-Aufnahme in eine niedrigere Oxydationsstufe übergehen können. Günstig ist bei diesen Sulfiden schließlich noch, daß sie Elektronenleiter sind<sup>26)</sup>, daß also der Bindung in den Schichten ein Leitungsband überlagert ist.

Das Experiment bestätigte die Erwartungen: Molybdän- und Wolframsulfid reagieren bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  leicht mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkali- und Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba. Ist genügend Sulfid anwesend, so entfärben sich die Lösungen in kurzer Zeit. Homogene Produkte lassen sich jedoch nur erhalten, wenn das Metall im Überschuß vorhanden ist. Die mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gut ausgewaschenen und im Vakuum bei Zimmertemperatur

getrockneten schwarzen, bisweilen auch bläulich-schwarzen Alkali-metallsulfid-Verbindungen enthalten 0,5 bis etwa 1 Alkali-Atom auf 1 Mol Metallsulfid (Tabelle 4).

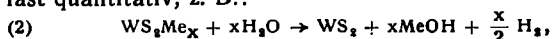
	$I_c$ [Å]	A [Å]		$I_c$ [Å]	A [Å]
$\text{WS}_2$ .....	12,34	—	$\text{MoS}_2$ .....	12,24	—
$\text{WS}_2\text{Cs}_{0,45}$ .....	17,85	2,75	$\text{MoS}_2\text{Cs}_{0,8}$ .....	17,75	2,75
$\text{WS}_2\text{Rb}_{0,50}$ .....	17,16	2,41	$\text{MoS}_2\text{Rb}$ .....	—	—
$\text{WS}_2\text{K}_{0,48}$ .....	16,35	2,00	$\text{MoS}_2\text{K}_{0,8}$ .....	16,20	1,98
$\text{WS}_2\text{Na}_{0,6}(\text{NH}_3)_{0,1}$ ..	15,05	1,35	$\text{MoS}_2\text{Na}_{0,8}(\text{NH}_3)_{0,1}$ ..	15,00	1,38
$\text{WS}_2\text{Li}_{0,8}(\text{NH}_3)_{0,8}$ ..	19,05	3,35	$\text{MoS}_2\text{Li}_{1,1}(\text{NH}_3)_{0,8}$ ..	18,95	3,35
$\text{WS}_2\text{Ca}_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}$ ..	18,4	3,0			

Tabelle 4. Zusammensetzung und Gitteraufweitung der Metallsulfid-Einlagerungsverbindungen.

$I_c$  = Identitätsperiode; A = Aufweitung

Während die unter gleichen Bedingungen dargestellten Alkali-graphit-Verbindungen stets als Ammine erhalten werden, treten hier die Cs-, Rb- und K-Verbindungen ammoniak-frei auf. Die Analysenwerte dieser Verbindungen sind gut reproduzierbar; dagegen ist die Zusammensetzung der als Ammine vorliegenden Verbindungen mit Li, Ca und Ba größeren Schwankungen unterworfen. So wurden z. B. aus Lithium und  $\text{MoS}_2$  auch Präparate mit 1  $\text{MoS}_2$ :0,8 Li erhalten. Die Ammine sind weniger stabil und geben bereits beim Auswaschen mit  $\text{NH}_3$  eingelagertes Metall ab, so daß die maximal aufgenommene Menge Metall bei der Calcium-Verbindung höher liegen dürfte als bei dem in Tabelle 4 aufgeführten Präparat<sup>27)</sup>. Der geringe  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Natrium-Verbindungen ist vielleicht auf Adsorption zurückzuführen. Auffallend ist, daß  $\text{MoS}_2$  unter gleichen Bedingungen stets etwas mehr Alkalimetall aufnimmt als  $\text{WS}_2$ .

Eigenschaften und Struktur der Metallsulfid-Einlagerungsverbindungen entsprechen weitgehend denen der Graphit-Verbindungen. Sie sind sämtlich äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, die K-, Rb- und Cs-Verbindungen sind sogar pyrophor. Die Zersetzung mit Wasser verläuft fast quantitativ, z. B.:



wobei nur sehr geringe Mengen von  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt werden.

Alle Verbindungen besitzen hexagonale Struktur wie die Ausgangs-Sulfide. Die a-Achse, die dem S—S- bzw. W—W-Abstand innerhalb der Schichtebenen entspricht, wächst bei den  $\text{WS}_2$ -Verbindungen von 3,15 Å ( $\text{WS}_2$ ) bis auf 3,18 Å für  $\text{WS}_2\text{Cs}_{0,45}$  an, bei den  $\text{MoS}_2$ -Verbindungen von 3,16 Å ( $\text{MoS}_2$ ) bis auf maximal 3,26 Å. Dieser geringen Ausdehnung des Gitters in Richtung der Schichtebenen steht eine starke Vergrößerung der c-Achse gegenüber (Tabelle 4, Spalte 2), die ihre Ursache nur in einer Einlagerung von Alkalimetall-Schichten zwischen die  $\text{MoS}_2$ - bzw.  $\text{WS}_2$ -Schichtpakete haben kann. Eine Intensitätsberechnung der (001)-Interferenzen an  $\text{WS}_2\text{Cs}_{0,45}$  bestätigt die Annahme, daß eine 1. Stufe vorliegt, d. h. es folgen in Richtung der c-Achse immer abwechselnd ein  $\text{WS}_2$ -Schichtpaket und eine Alkali-Schicht. Die durch die Einlagerung hervorgerufene Abstands-Vergrößerung der Schichtpakete voneinander (in Tabelle 4 als Aufweitung A bezeichnet) ist fast ebenso groß wie bei den entsprechenden Graphit-Verbindungen ( $\text{C}_8\text{K} = 2,06$  Å;  $\text{C}_8\text{Rb} = 2,26$  Å;  $\text{C}_8\text{Cs} = 2,60$  Å). Die große Aufweitung bei der Lithium-ammin-Verbindung mit A = 3,36 Å überrascht nicht, da auch bei den Amminen der Alkali-graphit-Verbindungen die Aufweitung mit 3,25 Å größer als bei den  $\text{NH}_3$ -freien Verbindungen ist (vgl. I, 3).

Schließlich findet sich auch im magnetischen Verhalten eine Parallele zu den Alkali-graphit-Verbindungen. Die Sulfid-Einlagerungsverbindungen besitzen einen temperatur-unabhängigen Diamagnetismus, der aber gegenüber den Ausgangssulfiden

<sup>27)</sup> Die Ca- und Ba-Verbindungen mußten zehnmal mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ausgewaschen werden, bis das  $\text{NH}_3$  farblos blieb.

<sup>22)</sup> E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, Z. physik. Chem., Abt. A 154, 1 [1931].

<sup>23)</sup> W. Rüdorff u. H. H. Sick, diese Ztschr. 71, 127 [1959].

<sup>24)</sup> W. Rüdorff u. E. Stumpp, Z. Naturforsch. 13b, 459 [1958].

<sup>25)</sup> R. Hultgren, Physic. Rev. 40, 891 [1932].

<sup>26)</sup> C. Tubandt u. M. Hardicke, Z. anorg. allg. Chem. 160, 306 [1927].

beträchtlich erniedrigt ist<sup>28)</sup> (vgl. Tabelle 5). Diese Erniedrigung des Diamagnetismus kann wohl nur darauf zurückgeführt werden, daß die Einlagerung des Alkalimetalls einen schwachen, temperatur-unabhängigen Paramagnetismus hervorruft, der aber noch durch den Diamagnetismus des Metallsulfids überkompensiert wird. Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist in der letzten Spalte, Tabelle 5, der Paramagnetismus für ein Grammatom Alkalimetall in der Einlagerungsverbindung berechnet. Hierbei ergeben sich für Li, Na und K sehr ähnliche Werte, die in der Größenordnung des bei Metallen gefundenen Paramagnetismus liegen.

Verbindung	$\chi_g \cdot 10^6$			$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{At}}(\text{Me}) \cdot 10^6$ (korrig.)
	T = 293°K	195°K	78°K		
WS <sub>2</sub> <sup>29)</sup> .....	-0,37	-0,36	-0,37	-92	
WS <sub>2</sub> K <sub>0,44</sub> .....	-0,23	-0,23	-0,23	-61	+83
WS <sub>2</sub> Na <sub>0,52</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub> .....	-0,22	-0,21	-0,22	-57	+79
WS <sub>2</sub> Li <sub>0,48</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>0,7</sub> .....	-0,22	-0,22		-58	+97
MoS <sub>2</sub> <sup>30)</sup> .....	-0,46	-0,46		-74	
MoS <sub>2</sub> K <sub>0,22</sub> .....	-0,14	-0,11	-0,16	-26	+90
SnS <sub>2</sub> .....	-0,24	-0,23	-0,29	-44	
SnS <sub>2</sub> K <sub>0,5</sub> .....	-0,33			-66,5	

Tabelle 5  
Magnetismus der Alkali-Metallsulfide

Das magnetische Verhalten weist also auf einen ausgesprochen metallischen Charakter der Einlagerungsverbindungen hin. Daher sollten die Verbindungen auch eine höhere Leitfähigkeit besitzen als die Ausgangssulfide. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gang.

Ein charakteristischer Unterschied gegenüber den Alkali-graphit-Verbindungen zeigt sich darin, daß alle Metallsulfid-Einlagerungsverbindungen bisher nur durch Umsetzung mit den in NH<sub>3</sub> gelösten Alkalimetallen erhalten werden konnten, nicht dagegen bei unmittelbarer Reaktion mit den geschmolzenen oder dampfförmigen Metallen. Läßt man WS<sub>2</sub> und Kalium im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei 80 bis 100 °C aufeinander einwirken, so erhält man in lebhafter Reaktion ein schwarzes Produkt, das jedoch andere Eigenschaften hat und ein anderes Debyeogramm gibt als die Einlagerungsverbindungen. So wird bei Einwirkung von Wasser kein Wasserstoff entwickelt, und in der wäßrigen Suspension läßt sich Kaliumsulfid nachweisen. Die Zersetzung mit Säure liefert reichlich H<sub>2</sub>S. Diese Eigenschaften sind für gewisse Alkali-thiometallate, z. B. NaCrS<sub>3</sub>, charakteristisch. Wahrscheinlich ist auch bei der Reaktion zwischen WS<sub>2</sub> und geschmolzenem Alkalimetall der erste Schritt die Einlagerung des Alkalimetalls, an den sich jedoch bei erhöhter Temperatur sofort der Übertritt der „freien“ Elektronen zum W<sup>4+</sup> unter Reduktion zu W<sup>3+</sup> und Bildung eines Alkali-thiowolframat(III) anschließt<sup>31)</sup>.

<sup>28)</sup> G. Grams, unveröffentlicht, Tübingen 1959.

<sup>29)</sup> Der von A. K. Dutta u. C. R. Chowdhury, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 23, 131 [1932], an WS<sub>2</sub>-Einkristallen gemessene ungewöhnlich hohe Paramagnetismus konnte an den aus den Elementen hergestellten WS<sub>2</sub>-Präparaten nicht bestätigt werden.

<sup>30)</sup> Literaturwert  $\chi_{\text{Mol}} = -77 \cdot 10^{-6}$  nach B. Th. Tjabbes, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 25, 693 [1932].

<sup>31)</sup> Die Untersuchungen über Zusammensetzung und Struktur dieser niederen Alkali-thiometallate sind noch nicht abgeschlossen.

Diese Reaktionsfolge erklärt die geringe thermische Beständigkeit der metallischen Einlagerungsverbindungen. Schon nach kurzem Tempern bei 100 °C sind die Einlagerungsverbindungen zersetzt, und im Debyeogramm treten die Linien des Disulfids und der Thio-Verbindung auf, z. B.:



Ein weiterer Unterschied gegenüber Graphit zeigt sich bei MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> darin, daß keine alkali-armen „Stufen“ auftreten. Ist die angebotene Menge Metall zur vollständigen Überführung des Sulfids in die 1. Stufe nicht ausreichend, so bleibt ein Teil des Disulfids unverändert zurück. Erwähnt sei, daß bei den Amminen der Alkali-graphit-Verbindungen die Einlagerung ebenfalls auf die 1. und 2. Stufe beschränkt ist.

Eine Einlagerung von Alkalimetall gelingt auch bei anderen Disulfiden, z. B. ReS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, ferner bei Diseleniden wie WSe<sub>2</sub>. Bemerkenswert erscheint, daß auch TiS<sub>2</sub> metallische Einlagerungsverbindungen bilden kann, z. B. das pyrophore TiS<sub>2</sub>K<sub>0,8</sub> oder die Lithium-Verbindung TiS<sub>2</sub>Li<sub>0,5</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>0,4</sub>, die mit Wasser aber neben Wasserstoff schon beträchtliche Mengen von H<sub>2</sub>S entwickeln<sup>28)</sup>.

Nicht alle Disulfide geben „metallische“ Einlagerungsverbindungen. Ein Beispiel dafür ist das SnS<sub>2</sub>. Dieses reagiert zwar ebenfalls leicht mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und liefert neben in NH<sub>3</sub> löslichen Zinn-Verbindungen schwarze Produkte wie SnS<sub>2</sub>K<sub>0,5</sub> oder SnS<sub>2</sub>Cs<sub>0,5</sub>, die aber nicht pyrophor sind und mit Wasser keinen Wasserstoff entwickeln. Alle Eigenschaften sprechen für die Entstehung von Thiostannaten mit Sn(II) und Sn(IV). Dem entspricht auch das magnetische Verhalten. Im Unterschied zu den metallischen Einlagerungsverbindungen ist der Diamagnetismus von SnS<sub>2</sub>K<sub>0,5</sub> größer als der von SnS<sub>2</sub> (s. Tabelle 5). Hier beim Zinnsulfid werden schon in flüssigem Ammoniak die Elektronen von den Sn<sup>4+</sup>-Ionen eingefangen, weil sich im SnS<sub>2</sub>-Gitter kein Leitungsband ausbilden kann.

Ein Sulfid, das keinerlei Reaktion mit Alkalimetallen in Ammoniak eingeht, ist Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Dieses Sulfid kristallisiert im NiAs-Gitter, in dem S- und unvollständig besetzte Cr-Schichten aufeinander folgen. Es ist einleuchtend, daß eine Einlagerung von Alkalimetall zwischen einer positiven Cr- und einer negativen S-Schicht allein schon aus elektrostatischen Gründen unterbleiben muß.

Die Existenz der beschriebenen Metallsulfid-Einlagerungsverbindungen beweist, daß die Einlagerung von Alkali- und Erdalkalimetallen nicht auf den speziellen Fall des Graphits beschränkt ist, sondern daß die Alkali-graphit-Verbindungen nur die ersten Vertreter einer größeren Klasse von metallischen Einlagerungsverbindungen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige Unterstützung der Untersuchungen.

Eingegangen am 22. Juli 1959 [A 979]