

der aromatischen Protonen, letzteres erst bei ca. -100°C . Dies kann im Sinne eines sukzessiven Übergangs von (3b) nach (3a) interpretiert werden. Das Vorliegen des η^1 -gebundenen Benzylliganden in der Tieftemperaturform (3a) kann als weiteres Indiz dafür gewertet werden, daß die Fluktuation des η^3 -Benzylliganden bei höherer Temperatur über diese σ -Form erfolgt. Auch die Signale des starren Cyclooctadienliganden zeigen temperaturabhängige Veränderungen. – (3a) und (3c) enthalten formal 16 Valenzelektronen. Bei Komplexen des Typs (Dien)Rh(Allyl) sind mehrere solche Systeme bekannt^[5,7].

Eine selektiv antarafaciale Umlagerung eines η^3 -Benzylliganden wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Diese Umlagerung beweist zugleich, daß in ihrem Übergangszustand ein η^1 -gebundener Benzylrest vorliegen muß.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu 0.98 g (2 mmol) Di- μ -chlorobis(1,5-cyclooctadien-rhodium)^[8] und 20 ml Ether gibt man bei -78°C 3 ml Styrol in 10 ml Ether und fügt unter Röhren eine Lösung aus 0.19 g (8 mmol) Mg und 1 ml *i*-C₃H₇Br zu. Man läßt im Verlauf von 3 h auf 0°C erwärmen und zieht Solvens und überschüssigen Liganden im Hochvakuum ab. Nach Elution mit 200 ml Pentan und Filtration über Al₂O₃ (7% H₂O), wobei Fritte und Vorlage auf -78°C gekühlt werden, kristallisiert bei -78°C analysenreines, orangefarbenes (3); Ausbeute 1.498 g (3.75 mmol; 89%), Fp = -9°C .

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 476]

- [1] R. B. King, A. Fronzaglia, J. Am. Chem. Soc. 88, 709 (1966).
- [2] F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 91, 1339 (1969).
- [3] Y. Becker, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 845 (1978).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 23; Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed. Wiley-Interscience, New York 1972, Chap. 23.
- [5] H.-O. Stühler, J. Müller, Chem. Ber. 112, 1359 (1979).
- [6] Vgl. B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 338.
- [7] J. Müller, H.-O. Stühler, W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975).
- [8] J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

Katalytische Graphit-Intercalation mit Alkalimetallen in Lösung^[**]

Von Hans-Friedrich Klein, Joachim Groß und Jürgen O. Besenhard^[*]

Flüssige oder verdampfte Alkalimetalle A bilden mit Graphit oder graphitähnlichen Kohlenstoffen stöchiometrische lamellare Intercalationsverbindungen AC_x. Die Verbindungen unterscheiden sich durch die Anzahl n der Kohlenstoff-Ebenen zwischen zwei mit A besetzten Schichtlücken (Verbindungen „n-ter Stufe“) sowie durch die Besetzungsdichte der Schichtlücken.

Mit A = K, Rb, Cs gilt für die Verbindungen AC_x der 1.–5. Stufe x = 8, 24, 36, 48, 60^[1a], während mit A = Li, Na andere Zusammensetzungen gefunden wurden, z. B. LiC₆ und LiC₁₂ für die 1. und 2. Stufe^[1b].

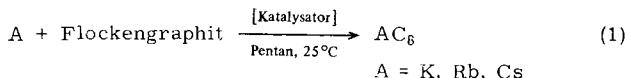
Die Bildung von AC_x gelingt auch in metallisch reduzierenden Lösungen, z. B. von A in flüssigem Ammoniak^[2a], durch Alkalimetallsalze organischer Radikal-anionen wie

Naphthalinnatrium in Ethern^[2b] sowie durch elektrochemische Reduktion von Graphit in aprotischen Lösungen von A⁺-Salzen^[2c].

Diese Verfahren in gelöster Phase erfordern jedoch stark polare Lösungsmittel, die A⁺ solvatisieren und zu ternären Verbindungen A(solv)_yC_x führen, die im allgemeinen äußerst labil sind.

Solvatfreie Alkalimetall-Intercalate sind bisher nur aus den Elementen bei erhöhter Temperatur zugänglich, wobei üblicherweise im Hochvakuum aus der Dampf-Phase intercaliert wird^[3].

Wir fanden jetzt eine katalytische Methode, um die solvatfreien Verbindungen KC₈, RbC₈ und CsC₈ aus Flockengraphit^[4] im unpolaren Medium, bei Raumtemperatur und in kurzen Reaktionszeiten zu erzeugen [Reaktion (1)].



Als Katalysatoren dienen Monoolefintris(trialkylphosphan)-cobalt(0)-Komplexe, die im unpolaren Medium reversibel reduziert werden. Eine reduzierte Stufe A[Co(olefin)(PR₃)₃]₂^[5] transportiert das Alkalimetall durch die Kohlenwasserstoff-Lösung zum Graphit und bildet dort den Cobalt(0)-Komplex zurück (Abb. 1). R ist vorzugsweise Methyl.

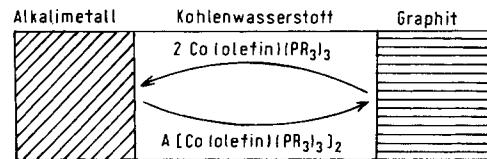
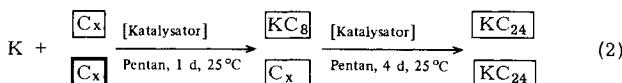


Abb. 1. Katalytische Graphit-Intercalation (A = K, Rb, Cs).

In polaren Lösungsmitteln entstehen nach Gl. (1) erwartungsgemäß ternäre Verbindungen A(solv)_yC_x; auf diesem Weg sind auch die mit Arenen solvatisierten Verbindungen erstmals direkt zugänglich^[6a]. So konnten z. B. aus HOPG („Highly Oriented Pyrolytic Graphite“) mit überschüssigem Kalium (10% Co(C₂H₄)(PM₃)₃ in Benzol, 8 d, 25 °C) die C₆H₆-solvatisierten Verbindungen der 1. und 2. Stufe erhalten werden, für die die Zusammensetzungen K(C₆H₆)_yC₂₄ bzw. K(C₆H₆)_yC₄₈ und die Schichtabstände 930 bzw. 1260 pm angegeben werden^[6b]. Für die 2. Stufe fanden wir allerdings nur 1245 pm Schichtabstand^[7]. Obwohl Zusammensetzung und Röntgen-Beugungsdaten der unsolvatisierten und solvatisierten Alkalimetall-Graphit-Verbindungen den Literaturdaten entsprechen, sind einige Eigenschaften der katalytisch erzeugten Präparate verändert:

KC₈ bildet bei sorgfältigem Luftausschluß hell goldglänzende Flocken. Sie quellen beim Kontakt mit Benzol unter Schwarzfärbung. „Hochtemperatur“-KC₈ wird als inert gegenüber diesem Aren beschrieben^[6a]. Bei der Synthese von KC₂₄ beobachteten wir, daß unmittelbar nach dem Auflösen der Kalium-Stücke ein kleiner Teil der Graphitflocken glänzt, während der größere Teil unverändert erscheint.

Erst nach längeren Reaktionszeiten (10% Co(C₂H₄)(PM₃)₃ in Pentan, 5 d, 25 °C) sind alle Flocken einheitlich dunkelblau und haben gleiche Schichtabstände. Gleichung (2) beschreibt die Gesamtreaktion. Der Cobalt-



[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dipl.-Chem. J. Groß, Doz. Dr. J. O. Besenhard
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Komplex katalysiert auch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Phasen unterschiedlichen Intercalationsgrades.

Dieser Reaktionsverlauf wurde für die unsolvatisierten K-, Rb- und Cs-Verbindungen durch Pulverdiffraktogramme bestätigt: Nach kurzen Reaktionszeiten wurden generell nur die Verbindungen der 1. Stufe (AC_8) neben unverändertem Graphit beobachtet. Bei längeren Reaktionszeiten konnten mit Kalium in entsprechenden Mengen auch Verbindungen höherer Stufen hergestellt werden.

Somit verläuft die Intercalation nach Reaktion (1) kinetisch kontrolliert. Geschwindigkeitsbestimmend ist offenbar die Keimbildung der Phasen AC_x . Im Gegensatz dazu ist die elektrochemische Intercalation thermodynamisch kontrolliert, d. h. die Reaktion verläuft ausgehend von Graphit über höhere Stufen zur 1. Stufe als Endprodukt^[2c].

Die ungewöhnliche Reaktivität des katalytisch hergestellten KC_8 dürfte auf Fehlordnungs-Effekte zurückzuführen sein. Allgemein führen Festkörperreaktionen bei Raumtemperatur zu weniger geordneten und somit häufig zu „aktiveren“ Produkten als Hochtemperatur-Reaktionen.

Die katalytische Intercalation in Lösung ermöglicht es erstmals, hochorientierte Kohlenstoff-Fasern durch Umwandlung in KC_8 zu guten elektrischen Leitern zu machen^[8].

Nach orientierenden Versuchen gelingt die Intercalation von Alkalimetallen in Lösung auch bei Metallchalcogeniden mit Schichtstruktur (MoS_2 , WS_2). Katalytische Reduktionen mit Li sind ebenfalls möglich. So reagiert z. B. graues Antimon (1.7 g, 1% $Co(C_5H_8)(PMo_3)_3$ in 10 ml Tetrahydrofuran 48 h, 25 °C) quantitativ zur kubischen Tieftemperaturphase β -Li₃Sb. Das Potential dieser extrem stark reduzierenden Lösungen schätzen wir zu 2.5–3 V.

Eingegangen am 11. Dezember 1979 [Z 482]

- [1] a) W. Rüdorff, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 224 (1959); G. R. Hennig, Progr. Inorg. Chem. 1, 125 (1959); W. Rüdorff, E. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 156 (1954); A. Schleede, N. Wellmann, Z. Phys. Chem. B 18, 1 (1932); M. A. M. Boersma, Catal. Rev. 10, 243 (1974); b) D. Billaud, A. Hérold, Carbon 17, 183 (1979), zit. Lit.
- [2] a) W. Rüdorff, E. Schulze, O. Rubisch, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 232 (1955); b) I. B. Rashkov, I. M. Panayotov, V. C. Shishkova, Carbon 17, 103 (1979); c) J. O. Besenhard, ibid. 14, 111 (1976).
- [3] A. Hérold, Bull. Soc. Chim. Fr. 22, 999 (1955).
- [4] Hersteller: Kropfmühl, Passau, RFL 99.5.
- [5] Struktur der katalytisch aktiven Spezies: H.-F. Klein, J. Groß, J. M. Basset, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 35, 614 (1980).
- [6] a) G. Merle, I. Rashkov, C. Mai, J. Golé, Mater. Sci. Eng. 31, 39 (1977); b) L. Bonnain, P. Touzain, A. Hamwi, ibid. 31, 45 (1977).
- [7] Für Präparate, die an der Luft gehandhabt wurden, erhielten wir Schichtabstände von 1260–1270 pm.
- [8] J. O. Besenhard, H.-F. Klein, J. Groß, H. Möhwald, J. J. Nickl, Synth. Metals, im Druck.

Nichtstöchiometrische Alkalimetalltitansulfide mit Kanalstruktur

Von Robert Schöllhorn, Wolfgang Schramm und Dieter Fenske^[1]

Die Reduktion binärer Übergangsmetallchalcogenide M_yX_z in Alkalimetallhalogenidschmelzen ist eine vorteilhafte Methode zur Darstellung ternärer Chalkogenide $A_xM_yX_z$ (A = Alkalimetall, M = Übergangsmetall, X = S, Se, Te)^[11]. Bei Untersuchungen im Ti/S-System beobachteten wir die Bildung des ternären Sulfids $K_{0.3}Ti_3S_4$, das in einem Struk-

[1] Prof. Dr. R. Schöllhorn, Dipl.-Chem. W. Schramm, Priv.-Doz. Dr. D. Fenske
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

turtyp kristallisiert, der bei Alkalimetalltitansulfiden bisher nicht beschrieben wurde. Die Reduktion von Titandisulfid in einer KCl-Schmelze bei 1300 K mit Kaliummetall (TiS_2 :K = 1:1.7) führt zur Bildung einer festen Phase, die aus grauen, metallisch glänzenden Kristallnadeln besteht; analytische Untersuchungen ergaben $K/Ti/S=0.3/3/4$. Diese Verbindung kann auch durch direkte Reduktion von TiS_2 mit Kaliummetall in Titaniegeln bei 1300 K erhalten werden, wobei jedoch zusätzliche Phasen auftreten. Aufgrund von Guinier-Pulveraufnahmen und Weissenberg-Einkristallaufnahmen konnte $K_{0.3}Ti_3S_4$ hexagonal indiziert werden ($a = 950.5$, $c = 341.4$ pm, $Z = 2$). Die Struktur wurde mit Einkristalldiffraktometerdaten ermittelt ($Mo_K\alpha$, 590 symmetrieeinabhängige Reflexe, Raumgruppe $P6_3/m(C_6^2)$). Die Elementarzelle enthält zwei verschiedene Schwefellagen; Ti und S(2) besetzen die Lagen 6h, S(1) die Lagen 2(c) (Lageparameter siehe Tabelle 1). Mit den Ti- und S-Lagen wurde das Strukturmodell bis $R = 0.081$ verfeinert. In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten Maxima auf den Lagen 2a (0, 0, 1/4) und 2b (0, 0, 0) ermittelt werden. Unter der Annahme einer statistischen Besetzung dieser Lagen mit Kalium erreicht R bei einer Kaliumkonzentration von 0.30(5)/ Ti_3S_4 den Minimalwert 0.065.

Tabelle 1. Lageparameter der Ti- und S-Atome in $K_{0.3}Ti_3S_4$.

	x	y	z
Ti	0.4867(2)	0.3546(2)	1/4
S(1)	1/3	2/3	1/4
S(2)	0.6928(3)	0.6437(3)	1/4

Die Struktur kann als Raumnetzgitter beschrieben werden, das aus verzerrten flächen- und kantenverknüpften TiS_6 -Oktaedern besteht und durch weite Gitterkanäle parallel zur hexagonalen c-Achse gekennzeichnet ist, die unvollständig mit Kaliumatomen besetzt sind (Abb. 1). Die Titan-

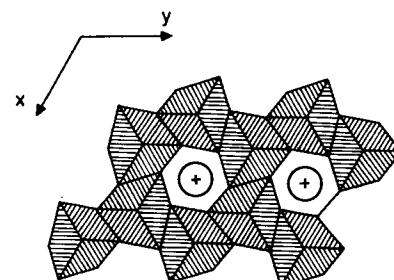


Abb. 1. Strukturschema von $K_{0.3}Ti_3S_4$; Querschnitt senkrecht zu den Kanalachsen. Die Kreise kennzeichnen die Lage der K^{+} -Ionen.

atome sind aus den TiS_6 -Oktaedermitten verschoben und bilden Metall/Metall-Zickzackketten; der Ti—Ti-Abstand von 315.2(3) pm kommt dem Abstand im Metall nahe. Die S(1)-Atome werden trigonal-prismatisch von sechs Titanatomen umgeben, während die S(2)-Atome die „Kanalwand“ bilden und stark asymmetrische Umgebung aufweisen. Ähnlich wie $Tl_xTi_6Se_8$ ^[2] und $A_xNb_3S_4$ sowie $A_xNb_3Se_4$ ^[3] kann $K_{0.3}Ti_3S_4$ demnach als eine teilweise aufgefüllte Struktur vom Nb_3Se_4 -Typ^[4] betrachtet werden.

Chalkogenide mit Kanalgitterstrukturen (z. B. Nb_3S_4 , Mo_6S_8) können bei Raumtemperatur reversible topotaktische Redoxreaktionen durch Elektronen/Ionen-Transfer eingehen^[3, 5]; Verbindungen dieses Typs interessieren ähnlich wie Schichtstrukturen^[6] im Hinblick auf ihre Anwendung als reversible Elektroden in Hochleistungs-Sekundär-