

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. Hérolde, 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. Hérolde, 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)^[1]. 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-

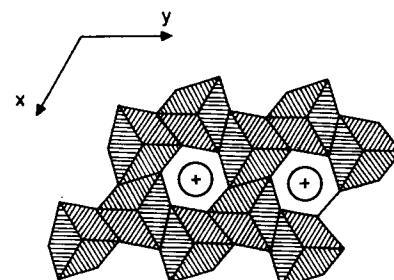


Abb. 1. Strukturschema von $K_{0.3}Ti_3S_4$; Querschnitt senkrecht zu den Kanalachsen. Die Kreise kennzeichnen die Lage der K^{+} -Ionen.

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-

batterien. Wir fanden, daß die beschriebene Titanphase bei Raumtemperatur hochbewegliche K⁺-Ionen enthält und ähnlich zu reagieren vermag:



Die anodische Oxidation von polykristallinen K_{0,5}Ti₃S₄-Elektroden in H₂O/K⁺-Elektrolyt ergibt Ti₃S₄, während bei der kathodischen Reduktion als Grenzphase K_{1/3}Ti₃S₄ auftritt. Die Reduktion von Ti₃S₄ im organischen Elektrolytsystem Li⁺/Propylencarbonat führt zur reversiblen Bildung von Li_{0,8}Ti₃S₄; die Potentialstufen in der Potential/Ladungstransfer-Kurve (Abb. 2) lassen auf die Existenz von Interme-

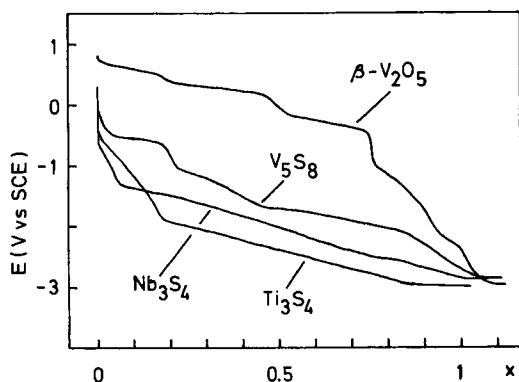


Abb. 2. Potential/Ladungstransfer-Kurven für die topotaktische kathodische Reduktion von Ti₃S₄, Nb₃S₄, V₅S₈ und β-V₂O₅ in 1 M Li⁺/Propylencarbonat bei 298 K; Ladungstransfer x = e[−]/Formeleinheit.

diärphasen schließen. Aufgrund der starren Struktur der Wirtgittermatrix ändern sich die Gitterparameter in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad sehr wenig.

Die ternären Phasen TlV₅S₈ und β-Cu_xV₂O₅, die beide charakteristische Kanalstrukturen besitzen^[7], ergaben ein topotaktisches Redoxverhalten, das dem von K_xTi₃S₄ grundsätzlich ähnlich ist. Die Gitterkanäle sind in diesen Verbindungen mit Tl- bzw. Cu-Atomen besetzt, die nach unseren Ergebnissen bei Raumtemperatur beweglich sind. Durch Oxidation von TlV₅S₈ entsteht V₅S₈ (Restgehalt an Tl entsprechend Tl_{0,07}V₅S₈) mit den monoklinen Gitterparametern $a = 1139.9$, $b = 664.5$, $c = 1129.3$ pm, $\beta = 91.49^\circ$. Bei kathodischer Reduktion in organischen oder wäßrigen Elektrolyten kann V₅S₈ ein- und zweiwertige Kationen mit einem Ionenradius bis zu 140 pm aufnehmen; in Li⁺/Propylencarbonat wurde ein maximaler Reduktionsgrad entsprechend Li₁V₅S₈ erreicht (Abb. 2).

Die anodische Oxidation von β-Cu_{0,5}V₂O₅ führt nach einem Ladungstransfer von 1.0e[−]/Cu_{0,5}V₂O₅ zur Bildung einer metastabilen binären Phase β-V₂O₅; als obere Phasengrenze konnte bei der Reduktion in Cu²⁺/H₂O-Elektrolyt Cu_{0,65}V₂O₅ nachgewiesen werden. Für Li_xV₂O₅-Phasen, die z. B. durch kathodische Reduktion in Li⁺/Propylencarbonat erhalten werden können, entspricht der maximale Gasteionengehalt Li_{1,1}V₂O₅ (Abb. 2). Die Vanadiumsulfid- und -oxidphasen zeigen im Gegensatz zu den A_xM₃X₄-Phasen deutliche Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Gasteionengehalt. Dies ist auf die niedrigere Vernetzungsgrad und die damit erhöhte Flexibilität des Wirtgitters zurückzuführen.

Eingegangen am 20. Dezember 1979 [Z 483]

- [1] R. Schöllhorn, M. Küppers, D. Plorin, J. Less-Common Metals 58, 55 (1978); R. Schöllhorn, A. Lerv, ibid. 42, 89 (1975).
- [2] K. Klepp, H. Boller, Abstracts of the 6th Int. Conf. on Solid Compounds of the Transition Elements 66 (1979).
- [3] R. Schöllhorn, W. Schramm, Z. Naturforsch. B 34, 697 (1979).

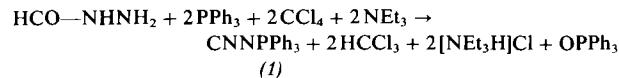
- [4] R. Huisman, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, Acta Crystallogr. B 24, 1614 (1968); K. Seltz, A. Kjekshus, ibid. 17, 1568 (1964).
- [5] R. Schöllhorn, M. Küppers, A. Lerv, E. Umlauf, W. Schmidt, Mater. Res. Bull. 14, 1039 (1979); R. Schöllhorn, M. Küppers, J. O. Besenhard, ibid. 12, 781 (1977).
- [6] M. S. Whittingham, Prog. Solid State Chem. 12, 41 (1978); J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, J. Power Sources 1, 267 (1977).
- [7] L. Fournès, M. Vlasse, M. Saux, Mater. Res. Bull. 12, 1 (1977); J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot, P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 2, 531 (1970).

N-Isocyanimino-triphenylphosphoran: Synthese, Metallkoordination und Reaktionen am Komplex^[**]

Von Bernd Weinberger und Wolf Peter Fehlhammer^[†]
Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

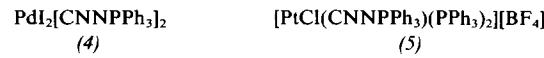
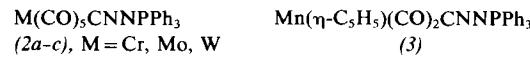
Freies Isodiazomethan (CNNH₂) ist in Substanz nicht faßbar^[1], läßt sich dagegen durch Komplexierung gut stabilisieren. Die für die Synthese von Cr(CO)₅CNNH₂^[2] verwendete Vorstufe CNN[Si(CH₃)₃]₂ ist jedoch nicht ohne weiteres zugänglich^[3].

Auf der Suche nach einer geeigneteren „Lagerform“ für Isodiazomethan bekamen wir jetzt nach



N-Isocyanimino-triphenylphosphoran (1) in die Hand^[4]. Seine überraschende Stabilität (Zp = 159–160 °C) verdankt dieses mehrfunktionelle N-Isocyanid offenbar der Maskierung der primären Aminfunktion.

Neben Syntheseweg und IR-Spektrum [(KBr): 2067 w ($\nu(\text{CN})$), 1117 s, 1099 sh ($\nu(\text{P}=\text{N})$)] weist vor allem die starke Komplexbildungstendenz (1) als Isocyanid aus. So bilden sich die stabilen^[5] Komplexe (2a–c) und (3) glatt aus den Tetrahydrofuran- bzw. Bromoderivaten und (1). Ähnlich problemlos gestalten sich die Synthesen von (4) und (5) durch Addition von (1) an PdI₂ bzw. Brückenspaltung in

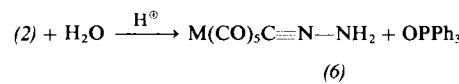


[(PtCl(PPh₃)₂)₂][BF₄]₂. Die Komplexbildung ist dabei von einem Frequenzanstieg $\Delta\nu(\text{CN})$ der CN-Absorption begleitet, der bei N-Isocyaniden Werte bis zu 130 cm^{−1} (Pt^{II}-Komplexe) erreicht^[6]. Nach den auch hier hohen $\Delta\nu(\text{CN})$ -Werten und den sehr langwelligen CO-Banden des Pentacarbonylmethylrestes [(2a): KBr: 2055 s [A₁], 1924 vs [E] cm^{−1}] ist (1) in erster Linie ein Donorligand, d. h. die Resonanzformel



dürfte den Bindungszustand in Metallkomplexen von (1) am besten wiedergeben.

Wie erwartet läßt sich die Iminophosphoran-Bindung in (2) hydrolytisch unter Bedingungen spalten, bei denen der Rest des Moleküls intakt bleibt. Die nach



[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. B. Weinberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [2].