

# Reversible topotaktische Redoxreaktionen von Festkörpern durch Elektronen/Ionen-Transfer<sup>[\*\*]</sup>

Von Robert Schöllhorn<sup>[\*]</sup>

Festkörper mit geeigneter Struktur und geeigneten elektronischen Eigenschaften vermögen bei Raumtemperatur über reversible Redoxreaktionen Einlagerungsverbindungen zu bilden; diese Reaktionen sind mit topotaktischen Elektronen/Ionen-Transferprozessen verbunden. Der Bereich der bekannten Wirtsgitter erstreckt sich von anorganischen Festkörpern unterschiedlicher Strukturdimensionalität bis hin zu organischen Verbindungen mit Molekülgittern. Eine vergleichbare Vielfalt besteht hinsichtlich der Gastspezies; in Abhängigkeit vom Wirtsgittertyp können sowohl kleine Ionen (Metallkationen, Protonen) als auch große anorganische und organische Molekülonen aufgenommen werden. Das systematische „Maßschneidern“ neuer stabiler und metastabiler Verbindungen, die gezielte Modifikation physikalischer Eigenschaften von Festkörpern sowie die technische Anwendung von Elektronen/Ionenleitern sind ein weites und interessantes Gebiet für Grundlagenforschung und angewandte Forschung in einem interdisziplinären Bereich, der Festkörperchemie und -physik, Molekülchemie, Elektrochemie und Grenzflächenwissenschaften einbezieht.

## 1. Einleitung

Die Bildung von Einlagerungsverbindungen durch Aufnahme oder Austausch von Gastmolekülen, -atomen und -ionen in Wirtsgitter geeigneter Struktur ist ein lange bekanntes Beispiel für Festkörperreaktionen bei niedrigen Temperaturen<sup>[1]</sup>. Vom Reaktionstyp her können zwei Fälle unterschieden werden: a) Wirtsgitter, die Nichtleiter sind und deren effektive Gitterladung bei Einlagerungs- und Austauschreaktionen konstant bleibt, z. B. Zeolithe<sup>[2]</sup>, Schichtsilicate<sup>[3]</sup> und Polyphosphate<sup>[4]</sup>; b) elektronisch leitende Wirtphasen, deren effektive Gitterladung sich durch die Einlagerung verändern läßt, womit eine neue Dimension in den Reaktionsvorgang einbezogen wird. Die Einlagerung findet hier unter gleichzeitiger Aufnahme von Elektronen und Ionen in den Festkörper statt [Abschnitt 2, Gl. (1), Abb. 1]. Die lebhaft entwickelte Chemie der Einlagerungsverbindungen in den vergangenen zehn Jahren ist im wesentlichen mit dem letztgenannten Reaktionstyp verknüpft. Neben den klassischen Beispielen wie Graphit<sup>[5]</sup>, Molybdänsulfid<sup>[6]</sup> und Wolframtrioxid<sup>[7]</sup> ist inzwischen eine große Zahl elektronisch leitender Wirtsgitter bekannt, deren Vielfalt sich hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung von anorganischen Verbindungen mit Raumnetzgittern bis zu organischen Festkörpern mit Molekülgittern erstreckt. Ähnlich vielfältig ist der Bereich der (ionischen) Gastspezies, der je nach Wirtsgittertyp einfache kleine Ionen wie  $H^+$  und Kationen von Elementen der Haupt- und Nebengruppen, aber auch große Molekülonen (Metallkomplexe, Heterocyclen, Farbstoffe) umfassen kann.

Unter chemischen Gesichtspunkten ist der Vorgang der direkten Einlagerung als reversible topotaktische Redoxreaktion durch Elektronen/Ionen-Transfer aufzufassen<sup>[8-11]</sup>. Dieses Konzept ermöglicht die Betrachtung von Einlagerungsreaktionen, bei denen sich der elektronische Zustand

der Wirtsgittermatrix ändert, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt auch dann, wenn ausschließlich Neutralkomplexe als Reaktanten auftreten<sup>[12]</sup>.

Das aktuelle Interesse am betrachteten Reaktionstyp ist auf unterschiedliche Motive zurückzuführen. In präparativer Hinsicht ermöglichen topotaktische Redoxprozesse über Festkörperreaktionen bei Raumtemperatur die gezielte Synthese einer ungewöhnlichen Vielfalt elektronen/ionenleitender Verbindungen, die häufig metastabil sind und auf andere Weise nicht erhalten werden können. Die Untersuchung der Reaktionsmechanismen führt zu neuen Erkenntnissen über Zusammenhänge zwischen Struktur, Ordnungsgrad und Reaktivität von Festkörpern. Die Möglichkeit der Veränderung des Redoxzustandes und der Zusammensetzung ergibt ein flexibles Modell für die systematische Variation der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern (optische und magnetische Eigenschaften, Transportphänomene, Phasenumwandlungen, Supraleitung) unter Erhaltung der ursprünglichen Gittermatrix.

Im Zusammenhang mit dem Problem der ökonomischen Energiespeicherung und -umwandlung sind topotaktische Redoxsysteme mit Metall-Gast-Ionen von Bedeutung als elektronen/ionenleitende reversible Elektroden für Hochleistungsbatterien; unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten interessieren sie z. B. in der heterogenen Katalyse und Elektrokatalyse; Metalloxid-Wasserstoffbronzen werden als passive optische Anzeigesysteme benutzt.

Im folgenden soll zunächst eine Übersicht über die allgemeinen Reaktionsprinzipien gegeben werden; im Anschluß daran werden, nach Strukturprinzipien gegliedert, die Eigenschaften spezieller Systeme diskutiert sowie einige besondere Aspekte (Ionenleitung, physikalische Eigenschaften, technische Anwendung) kurz betrachtet.

## 2. Reaktionsprinzipien und Randbedingungen

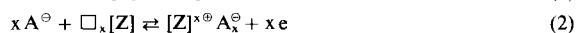
Das Prinzip der hier betrachteten Reaktionsvorgänge kann schematisch definiert werden als Volumenreaktion eines elektronisch leitenden Wirtsgitters (Z), das ein innerkristallines System zugänglicher unbesetzter Gitterplätze ( $\square$ ) aufweist, mit beweglichen Gast-Ionen (A) einer Elektrolyt-

[\*] Prof. Dr. R. Schöllhorn

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9-11, D-4400 Münster

[\*\*] Der Begriff „topotaktisch“ bezeichnet hier Festkörperreaktionen, bei denen im Verlauf der Umsetzung bestimmte, die Ausgangsstruktur charakterisierende Gittermatrizelemente in Bezug auf die räumliche Anordnung der die Matrizelemente konstituierenden Atome (im Idealfall) unverändert erhalten bleiben. Zur Semantik der Begriffe vgl. [13].

phase, die sich in Kontakt mit dem Festkörper befindet. Gleichzeitig mit der Aufnahme der Gast-Ionen, die von der Grenzfläche Wirtsgitter/Elektrolyt in das Festkörpervolumen diffundieren, wird eine äquivalente Anzahl Elektronen vom Leitfähigkeitsband des Festkörpers aufgenommen bzw. abgegeben [Gl. (1) bzw. (2)]. Die Elektronen werden durch gleichzeitig ablaufende chemische oder elektrochemische Reaktionen geliefert oder verbraucht. Der Vorgang verläuft definitionsgemäß reversibel, d. h. die Wirtsgittermatrix behält während der Hin- und Rückreaktion ihre strukturelle Integrität bei (topotaktischer Prozeß<sup>[13]</sup>).



Während eine große Anzahl von Wirtsgittern bekannt ist, die reversible Elektronen/Kationen-Transferreaktionen eingehen [Gl. (1), Abb. 1], sind nur wenige Elektronen/Anionen-Transferreaktionen beobachtet worden [Gl. (2)]. Das

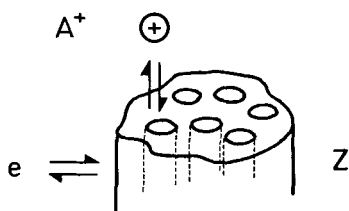
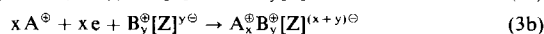


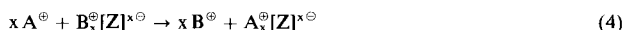
Abb. 1. Schematische Darstellung reversibler topotaktischer Redoxreaktionen durch Elektronen/Kationen-Transfer. Z = Wirtsgitter mit zugänglichen unbesetzten Gitterplätzen, A<sup>+</sup> = Gastkation.

klassische Beispiel ist der redoxamphotere Graphit, der beiden Reaktionstypen zugänglich ist. Die Anioneneinlagerung ist aus sterischen und energetischen Gründen im allgemeinen benachteiligt. Wir beschränken deshalb die Diskussion auf *Elektronen/Kationen-Transferprozesse*. Im reduzierten Zustand kann der Festkörper hier durch eine Makroanionenmatrix [Z]<sup>x-</sup> mit eingelagerten beweglichen Gastkationen A<sup>+</sup> beschrieben werden.

Gleichung (1) gilt für einen homoionischen Prozeß; die Redoxreaktion kann jedoch auch unter gleichzeitiger oder sukzessiver Einlagerung verschiedener Gast-Ionen stattfinden:



Weiterhin können die Einlagerungsverbindungen Kationen austauschen nach



Wirtsgitter müssen hinsichtlich Struktur und physikalischer Eigenschaften eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen:

- Um die Stabilität der Wirtsgittermatrix zu garantieren, müssen die Bindungen zwischen den Atomen, aus denen sie aufgebaut ist, entsprechend fest sein und kovalente (räumlich gerichtete) Anteile enthalten. Ausnahmen bilden Reaktionen mit sehr kleinen Gast-Ionen, z. B. Protonen, wobei auch Molekülgitter als Wirtsmatrix dienen können.
- Für die Aufnahme und den Transport der Gast-Ionen muß ein Verbundsystem von unbesetzten Gitterplätzen

zur Verfügung stehen, die über Polyederflächen verknüpft sind.

- Für die reversible Aufnahme von Elektronen muß der Festkörper ein energetisch geeignetes Leitfähigkeitsband haben.
- Innerhalb des Wirtsgitters muß die Beweglichkeit der Gast-Ionen hoch sein; dies bedingt energetisch annähernd gleichwertige Gitterplätze und geringe Potentialänderungen entlang des Diffusionsweges.

Es ist damit verständlich, daß topotaktische Redoxreaktionen von Elektronen/Ionen-Leitern nur bei mittleren Temperaturen möglich sind: Bei hohen Temperaturen wird die Matrix selbst instabil, während bei niedrigen Temperaturen die Beweglichkeit der Gast-Ionen durch hohe Aktivierungsenergien für die Translation behindert wird.

Unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die Wirtsgitter aufgrund ihrer charakteristischen Strukturmerkmale in folgende Kategorien einteilen (Abb. 2):

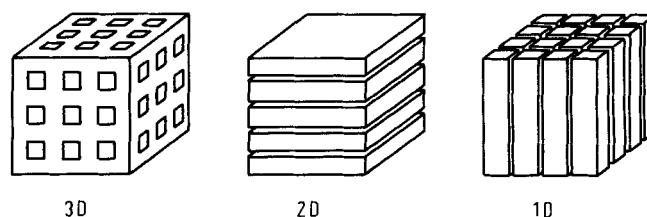
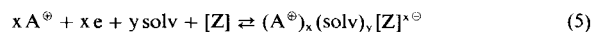


Abb. 2. Grundlegende Wirtsgittertypen unterschiedlicher Strukturdimensionalität (siehe Text).

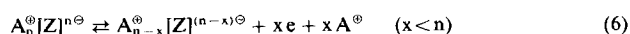
- Dreidimensionale Systeme (3D) mit Raumnetzgittern, die verbundene oder isolierte „Kanäle“ mit unbesetzten, durch Polyederflächen verknüpften Gitterplätzen aufweisen. Naturgemäß bestehen hier erhebliche Einschränkungen bei der Größe der Gast-Ionen; ihr Radius darf einen kritischen, vom Wirtsgittertyp abhängigen Wert nicht überschreiten.
- Zweidimensionale Systeme (2D), die neutrale Schichteinheiten als Matricelemente enthalten. Die van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten entspricht einem zweidimensional-unendlichen Netz von benachbarten, unbesetzten Gitterpositionen. Aufgrund der Strukturmerkmale und der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichteinheiten können hier selbst große Molekülonen über Änderungen im Schichtabstand aufgenommen werden. Die Flexibilität zweidimensionaler Systeme wird weiterhin durch die Möglichkeit der Bildung komplexer solvatisierter Phasen charakterisiert, die durch die zusätzliche Aufnahme neutraler polarer Moleküle entstehen [Gl. (5)]. Diese Phasen haben Polyelektrolytcharakter, d. h. die Fähigkeit zu Kationen- und Solvataustauschreaktionen.



- Eindimensionale Systeme (1D), die aus Ketteneinheiten mit benachbarten unbesetzten Gitterplätzen in den van-der-Waals-Lücken zwischen den Ketten bestehen. Ihre strukturelle Anpassungsfähigkeit ist noch größer als bei Schichtgittern; wie alle quasi-eindimensionalen Festkörper<sup>[14]</sup> weisen sie jedoch häufig Gitterdefekte auf.
- Festkörper mit Molekülgittern haben geringe Gitterenergien und niedrige elektronische Leitfähigkeit; unter be-

stimmten Voraussetzungen können jedoch auch in diesem Fall topotaktische Redoxreaktionen beobachtet werden (Abschnitt 7).

Die Mehrzahl der bisher untersuchten Wirtsgitter ist den drei- und zweidimensionalen Systemen zuzuordnen. Binäre und multinäre Verbindungen von Übergangsmetallen, die in verschiedenen Oxidationszuständen auftreten können, mit elektronegativen Elementen (Chalkogenide, Oxide) sind chemisch die vielfältigste Wirtsgittergruppe. Im reduzierten Zustand ist die formale Oxidationszahl des Übergangsmetalls gewöhnlich keine ganze Zahl. Thermodynamisch instabile „leere“ Wirtsgitter können durch topotaktische Oxidation thermisch hergestellter ternärer Phasen erhalten werden, die bewegliche Gitter-Ionen haben (Alkalimetall-Ionen,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ), z. B.  $\text{CrSe}_2$  aus  $\text{NaCrSe}_2$ <sup>[15]</sup> oder  $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$  aus  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[16]</sup>. In manchen Fällen ist die vollständige Oxidation der ternären Phasen bis zur effektiven Wirtsgitterladung  $\pm 0$  nicht möglich [Gl. (6)]; dies kann auf elektronische oder strukturelle Gründe zurückzuführen sein<sup>[17,18]</sup>.



Wirtsgitter mit Raumnetzstruktur vermögen nur Metallkationen und Protonen aufzunehmen. Wirtsgitter mit Schicht- und Kettenstrukturen können dagegen sowohl Metallkationen als auch Molekülionen einlagern, wobei beide Kationenarten über Dipol/Kation-Wechselwirkung mit Neutralkomplexen solvatisiert sein können. Die elektronische Leitfähigkeit des Wirtsgitters kann Halbleiter- oder metallischem Verhalten entsprechen und ist in der Regel vom Reduktionsgrad abhängig; das Problem lokalisierter und delocalisierter Elektronenzustände ist in den letzten Jahren eingehender untersucht worden<sup>[19,20]</sup>.

Topotaktische Redoxreaktionen können sowohl auf chemischem als auch auf elektrochemischem Wege durchgeführt werden. Die Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen läßt sich z. B. durch Reaktion des Wirtsgitters mit Lösungen von Li in  $\text{NH}_3$ <sup>[19]</sup> oder mit Butyllithium in aprotonischen Lösungsmitteln<sup>[21]</sup> erreichen, wobei solvatisierte Elektronen  $\text{e}(\text{NH}_3)_x$  bzw. Butylcarbanionen als Elektronendonoren dienen. In wäßrigen Elektrolyten können  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  etc. als Reduktionsmittel benutzt werden<sup>[8,9]</sup>; zur chemischen Rückoxidation sind z. B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  als Elektronenacceptor geeignet. Die direkte thermische Einlagerung von neutralen Gastmolekülen<sup>[22,23]</sup> ist eine bekannte Reaktion; neuere Untersuchungen ergaben, daß sie über molekulare Redoxdisproportionierung verläuft<sup>[24,25]</sup>.

Eine wichtige und vielseitige Methode für präparative und analytische Zwecke ist die elektrochemische Einlagerung, die Informationen über Reversibilität, Zwischenstufen, thermodynamische Daten und Ionenbeweglichkeiten liefern kann. Einlagerung und Auslagerung an Einkristall- oder polykristallinen Wirtsgitterelektroden lassen sich in Elektrolyten, die die entsprechenden Gast-Ionen enthalten, durch kathodische Reduktion oder anodische Oxidation erreichen [Gl. (1), Abb. 3]. Cyclovoltammetrische Messungen führen zu qualitativen Angaben über die Reversibilität der untersuchten Reaktionen<sup>[8b,10,26,27]</sup>. Durch galvanostatische Reduktion und Oxidation bei konstanter Stromstärke (coulometrische Titration) können quantitative Daten über Phasengebiete und Zwischenstufen erhalten werden unter der Voraussetzung, daß keine Nebenreaktionen auftreten und

daß der Elektrodenvorgang nahe am Gleichgewichtspotential verläuft. Thermodynamische Werte und chemische Diffusionskoeffizienten lassen sich aus EMK- und Gleichstrompolarisationsmessungen<sup>[28]</sup> bestimmen. Während der Elektrodenreaktion durchgeführte Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen ermöglichen unmittelbare Aussagen über strukturelle Änderungen und Ordnungszustände<sup>[29-32]</sup>. Ursprünglich vorhandene oder während der Einlagerungsreaktion erzeugte Gitterverzerrungen, Punktdefekte und Fehler höherer Ordnung können die Kinetik, den Mechanismus und den zugänglichen Bereich topotaktischer Redoxreaktionen entscheidend beeinflussen; sie sind häufig die Ursache für Hystereseerscheinungen sowie partielle oder vollständige Irreversibilität<sup>[33-35]</sup>.

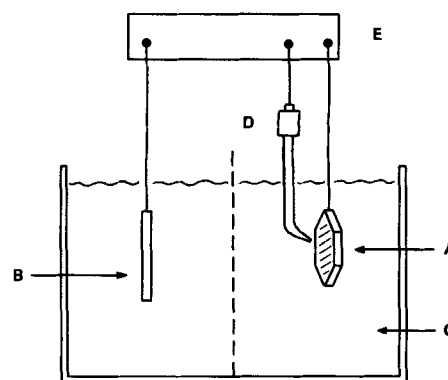


Abb. 3. Schematische Darstellung der elektrochemischen Reduktion und Oxidation von Wirtsgitterelektroden. A Einkristall- oder polykristalline Arbeitselektrode; B Gegenelektrode; C wäßrige oder nichtwäßrige Elektrolytphase mit Gastkationen; D Luggin-Kapillare mit Bezugselektrode; E elektronische Ausrüstung zur Kontrolle von Strom und Potential.

Die hier erörterten Modellbetrachtungen beziehen nicht das spezifische Verhalten der jeweiligen realen Systeme ein; dieses wird im folgenden beschrieben, wobei die Dimensionalität des Wirtsgitters als Ordnungsschema dient.

### 3. Wirtsgitter mit Raumnetzstrukturen

Wie bereits erwähnt, vermögen Wirtsgitter mit dreidimensionaler Matrix aus sterischen Gründen nur Metall-Ionen aufzunehmen, wobei deren Radius einen oberen kritischen Wert nicht überschreiten kann. Die meisten der bisher untersuchten Wirtsgitter gehören zu den Übergangsmetalloxiden und -chalkogeniden. Hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktionsweise können sie in Systeme mit verbundenen und mit isolierten Gitterkanälen unterteilt werden.

#### 3.1. Verbundene Gitterkanäle

Die rhomboedrischen Molybdänclusterchalkogenide  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  und  $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{A} = \text{Metallkation}$ ) sind unter den bekannten Wirtsgittern mit Raumnetzstruktur am reaktionsfähigsten; wegen ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften (Supraleitung, magnetisches Verhalten, Gitterinstabilitäten) sind sie in den letzten Jahren intensiv untersucht worden<sup>[36]</sup>. Die Herstellung erfolgt aus den Elementen bei hohen Temperaturen (1300–1600 K) mit Ausnahme von  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , das durch Behandlung von  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  oder  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  mit verdünnten Mineralsäuren gewonnen werden kann<sup>[37,38]</sup>. Die Struktur läßt sich als dreidimensiona-

le Anordnung von  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ -Einheiten beschreiben, die verzerrte oktaedrische  $\text{Mo}_6$ -Cluster enthalten (Abb. 4). Diese Einheiten bilden über Mo—S-Bindungen ein Raumnetzgit-

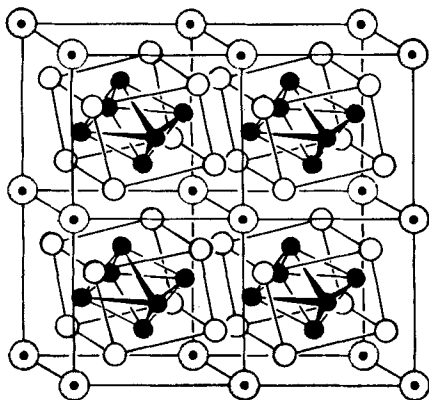
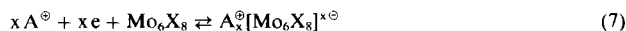


Abb. 4. Struktur von  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Kreise mit Punkt symbolisieren unbesetzte (Kanal-) Gitterplätze am Ursprung der Einheitszelle; ● = Mo, ○ = S.

ter, das durch untereinander verbundene, parallel zu den drei rhomboedrischen Achsen verlaufende Kanäle mit unbesetzten Gitterplätzen charakterisiert ist. In den ternären Phasen sind die leeren Gitterplätze (teilweise) durch A-Atome besetzt, deren Position von der Stöchiometrie, dem Radius und der Ladung von A abhängen. Die Daten der Röntgen-Strukturanalyse deuten auf eine ungewöhnlich starke thermische Bewegung für kleine A-Atome hin.

Elektrochemische Untersuchungen ergaben, daß die Molybdänclusterchalkogenide  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  bei Raumtemperatur reversible topotaktische Redoxreaktionen durch Elektronen/Ionen-Transfer eingehen [Gl. (7)]<sup>[11,39,40]</sup>. Als Gastkationen können Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Übergangsme-



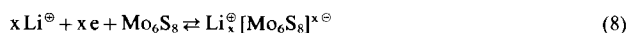
tall-Ionen aufgenommen werden; sie zeigen alle erhebliche Ionenbeweglichkeit bei 300 K. Der obere kritische Radius für Gast-Ionen beträgt  $\approx 120$  pm für  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . In Abhängigkeit vom Gastkation werden Linienphasen und nichtstöchiometrische Phasenbereiche beobachtet (Tabelle 1), die zum Teil metastabil sind.

Tabelle 1. Ternäre Molybdänclusterchalkogenide, hergestellt durch kathodische Reduktion der Wirtsgitter  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  in wässrigen oder organischen Elektrolyten. Die Gast-Ionen  $\text{A}^{n+}$  enthalten.  $x_m$  = maximale beobachtete Stöchiometrie.

Ternäre Phase	Stöchiometrie	Ternäre Phase	Stöchiometrie
$\text{Li}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x = 0,8; 2,4 \leq x \leq 3,6$	$\text{Zn}_x[\text{Mo}_6\text{Se}_8]$	$x = 1; x = 2$
$\text{Li}_{x_m}[\text{Mo}_6\text{Se}_8]$	$x_m = 3,6$	$\text{Cd}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 2$
$\text{Na}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 3,6$	$\text{Cd}_x[\text{Mo}_6\text{Se}_8]$	$x = 1; x = 2$
$\text{Mn}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 1,3$	$\text{Cu}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$0,7 \leq x \leq 4$
$\text{Fe}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 2$	$\text{Cu}_x[\text{Mo}_6\text{Se}_8]$	$0 \leq x \leq 4$
$\text{Co}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 2$	$\text{Cu}_x[\text{Ag}_{0,7}\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$0 \leq x \leq 3,3$
$\text{Ni}_x[\text{Mo}_6\text{Se}_8]$	$x_m = 1,8$	$\text{Zn}_x[\text{Ag}_{0,7}\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 1,65$
$\text{Zn}_x[\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x = 1; x = 2$	$\text{Li}_x[\text{Ag}_{0,7}\text{Mo}_6\text{S}_8]$	$x_m = 3,2$

Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen zersetzen sich in Wasser wegen ihres niedrigen Redoxpotentials; sie können durch kathodische Reduktion von  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ -Elektroden in aprotonischen organischen Lösungsmitteln, die die entsprechenden Gast-Ionen enthalten, oder durch Umsetzung von  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  mit Lösungen der Gastmetalle in flüssigem

$\text{NH}_3$  gewonnen werden. Abbildung 5 zeigt die Potential/Ladungstransfer-Kurve für die kathodische Reduktion von  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  in  $\text{Li}^+$ /Dimethoxyethan. Der Ladungstransfer  $n$  (mole/mol  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) entspricht numerisch dem integralen



$\text{Li}^+$ -Gehalt  $x$  bei der Bruttoreaktion [Gl. (8)]. Es werden zwei Potentialplateaus beobachtet (Abschnitt 1, 2) sowie ein

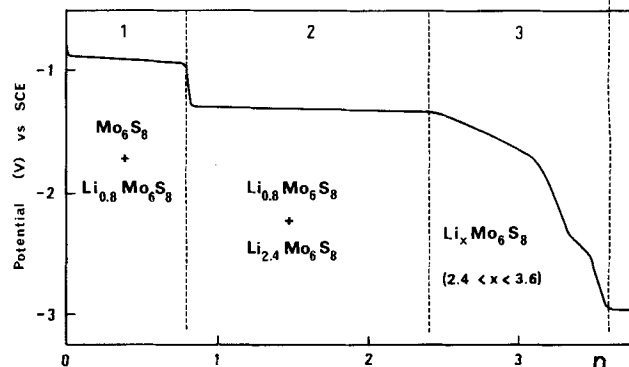


Abb. 5. Galvanostatische kathodische Reduktion von  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  in  $\text{Li}^+$ /Propylen-carbonat. Potential/Ladungstransfer-Kurve und Phasendiagramm;  $n$  = integraler Ladungstransfer (mole/mol  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ). 1, 2, 3 siehe Text.

Gebiet mit starkem, kontinuierlichem Potentialanstieg (Abschnitt 3). Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß in Übereinstimmung mit thermodynamischen Betrachtungen die beiden Plateaugebiete Zweiphasenbereiche  $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Li}_{0,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$  und  $\text{Li}_{0,8}\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{Li}_{2,4}\text{Mo}_6\text{S}_8$  repräsentieren; Abschnitt 3 entspricht einem nichtstöchiometrischen Phasenbereich  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  mit  $2,4 \leq x \leq 3,6$ <sup>[11,39,40]</sup> (oberhalb  $n = 3,6$  beginnt die Lithiummetallabscheidung). Die Reversibilität der Reaktion und die hohe Ionenbeweglichkeit von  $\text{Li}^+$  ( $E_A = 8,9$  kJ mol<sup>-1</sup>) wird durch cyclovoltammetrische Messungen (Abb. 6) sowie durch <sup>7</sup>Li-NMR-Untersuchungen gesichert.

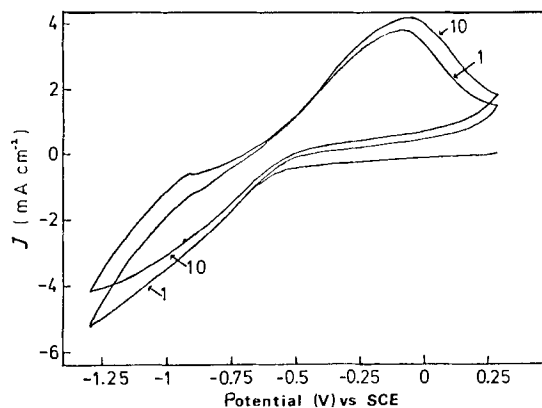
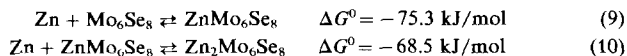


Abb. 6. Cyclovoltammogramm einer  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Elektrode in  $\text{Li}^+$ /Dimethoxyethan.  $v = 300$  mV min<sup>-1</sup> [11];  $J$  = Stromdichte. Die Zahlen an den Kurven kennzeichnen den Zyklus.

Es ist bemerkenswert, daß die Molybdänclusterchalkogenide Raumtemperaturionenleiter selbst für Übergangsmetallkationen wie  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  sind. Diese Ionen können reversibel durch kathodische Reduktion in wässrigen Elektrolyten eingelagert werden; sie weisen bei höheren Me-

tallgehalten zum Teil nichtstöchiometrische Phasenbereiche mit trikliner Gitterverzerrung auf. Im Gegensatz dazu werden für die zweiwertigen d<sup>10</sup>-Kationen Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> nur Linienphasen mit orthorhombischer Symmetrie gefunden; für Zinkmolybdänseleide wurden aus EMK-Messungen Werte für die freie molare Reaktionsenergie bestimmt<sup>[41]</sup>.



Breite nichtstöchiometrische Phasenbereiche erscheinen bei den Kupferverbindungen, die aus wässrigen Cu<sup>2+</sup>-Lösungen oder aus organischen Elektrolyten (Cu<sup>+</sup>/CH<sub>3</sub>CN) erhalten werden können. Als Oxidationszahl von Cu in den ternären Chalkogeniden wird +1 angenommen<sup>[36]</sup>. Bei den Kupferseleniden Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> entspricht der Phasenbereich 0 < x < 4, wobei eine kontinuierliche Änderung der Gitterparameter beobachtet wird<sup>[41]</sup> (Abb. 7). Hystereseerscheinun-

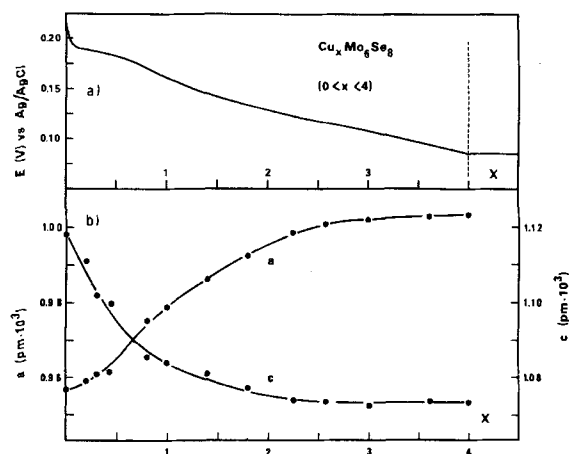


Abb. 7. Bildung von Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> durch kathodische Reduktion von Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> in Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O. a) Änderung des Potentials mit der Zusammensetzung, x = Cu-Gehalt; b) Änderung der hexagonalen Gitterparameter a, c in Abhängigkeit von x.

gen treten bei den Sulfiden Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> auf: Bei anodischer Oxidation ist die untere Phasengrenze x = 1.2, bei der Reduktion von Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> dagegen x = 0.7<sup>[39]</sup>. Die Hysterese ist reversibel und hängt wahrscheinlich mit der Dichteanomalie von Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub><sup>[42]</sup>, mit der Möglichkeit der Besetzung verschiedener Gitterpositionen durch Kupfer und mit geringen Dimensionsänderungen der Gitterlagen bei Änderungen des Rhomboederwinkels zusammen. Eine untere Phasengrenze von x = 1 wurde bei röntgenographischen Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> in wässrigen Elektrolyten festgestellt<sup>[43]</sup>; bei thermisch erhaltenen Proben ist die untere Grenze x = 1.2<sup>[42]</sup>.

Das System Cu/Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> wurde kürzlich in einer galvanischen Festkörperzelle mit dotiertem CuBr als Festelektrolyt im Temperaturbereich 396–443 K untersucht<sup>[44]</sup>. Die partiellen Leitfähigkeiten der Kupfer-Ionen und Diffusionskoeffizienten konnten als Funktion des Kupfergehaltes (1.5 < x < 3.5) und der Temperatur bestimmt werden. Die Ergebnisse bestätigen die guten Ionenleitungseigenschaften; der chemische Diffusionskoeffizient beträgt 4.8 · 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> für Cu<sub>3.3</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> bei 441 K. Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichts-EMK von x und T ließen sich die Kupferak-

Pt/Cu/Cu-Festionenleiter/Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>/Pt

tivitäten sowie die partiellen Enthalpie- und Entropiewerte ermitteln. Die Interpretation der Daten basiert auf einem Modell, das die elektronische Konfiguration und die Verteilung von Kupfer zwischen zwei Gitterpositionen berücksichtigt (Abb. 8).

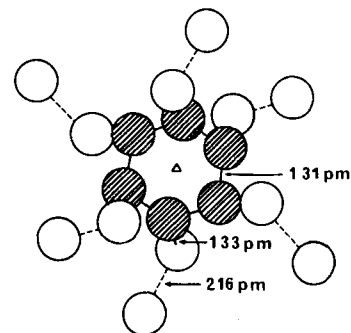


Abb. 8. Cluster von zwölf teilweise besetzten Cu<sup>+</sup>-Plätzen in Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, Aufsicht in Richtung der dreizähligen Achse; Cu-1-Plätze schraffiert, Cu-2-Plätze offen. Die sechs äußeren Plätze gehören zu benachbarten Clustereinheiten [36, 44].

Ternäre Phasen Tr<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (x ≈ 1) mit teilweiser Besetzung der Kanäle durch große Übergangsmetall-(Tr-)Kationen, z. B. Ag<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, können nur thermisch hergestellt werden. Die Tr<sup>n+</sup>-Ionen befinden sich in der Nähe der Eckpunkte der Einheitszelle und zeigen keine Ionenbeweglichkeit. Da jedoch noch unbesetzte Kanal-gitterpositionen zur Verfügung stehen, können quaternäre Verbindungen durch kathodische Reduktion dieser Phasen in Elektrolyten mit kleinen Gast-Ionen A<sup>+</sup> erhalten werden [Gl. (11)]. Angaben über die Phasengrenzen von A<sub>x</sub>Ag<sub>0.7</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> sind Tabelle 1 zu entnehmen<sup>[41]</sup>.



Aus dem „ionisch-kovalenten“ Bindungsmodell, das kürzlich zur Erklärung des Einflusses von A<sup>+</sup>-Gast-Ionen auf die Gitterstabilität und die physikalischen Eigenschaften vorgeschlagen wurde, ergibt sich ein maximal möglicher Elektronentransfer auf die Wirtsgittermatrix von ≈ 4 für Sulfide und ≈ 3 für Selenide (d. h. [Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> und [Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>)<sup>[36]</sup>. Dieses Modell stimmt gut mit den maximalen stöchiometrischen Werten thermisch hergestellter ternärer Phasen überein. Aus entsprechenden Werten für Selenide, die bei 300 K durch kathodische Reduktion erhalten wurden (Tabelle 1), läßt sich jedoch ein Elektronentransfer gemäß [Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> errechnen (z. B. (Cu<sup>+</sup>)<sub>4</sub>[Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>), der mit dem vorgeschlagenen Bindungsmodell nicht zu vereinbaren ist.

Das Phasendiagramm sowie thermodynamische Daten der Intermediärphasen konnten durch galvanostatische Oxidation des binären Kupfersulfids Cu<sub>1+x</sub>S bestimmt werden<sup>[45]</sup>. Für Bornit Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, das pseudokubisch kristallisiert, wurde ein reversibler Redoxbereich 0 ≤ x ≤ 2 gefunden; ein Teil der Cu-Atome ist demnach beweglich und kann aus dem Gitter entfernt werden<sup>[46]</sup>. Alkalimetallwolframoxidbronzen A<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> mit Defektperovskitstruktur haben hohe elektronische Leitfähigkeit<sup>[47]</sup>; die Aktivierungsenergien für den Transport von Alkalimetall-Ionen sind jedoch relativ hoch. Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> läßt sich mit β-Aluminiumoxid als nichtpolarisierende Elektrode verwenden<sup>[48]</sup>.

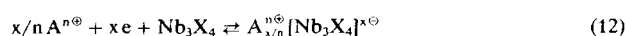
### 3.2. Isolierte parallele Gitterkanäle

Unter den binären und ternären Verbindungen von S und Se mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen ist eine Reihe von Verbindungen bekannt, deren Struktur mit einer  $M_yX_z$ -Matrix beschrieben werden kann, die isolierte parallele Gitterkanäle enthält. Diese Kanäle sind entweder leer oder (teilweise) mit großen Metallkationen, z. B.  $Tl^+$ ,  $K^+$ , aufgefüllt (Tabelle 2). Der Nachweis, daß Chalkogenide

Tabelle 2. Binäre und ternäre Übergangsmetallchalkogenide mit isolierten parallelen Gitterkanälen.

Verb.	Lit.	Verb.	Lit.
$A_xTi_3S_4$	[16]	$V_5S_8$	[16, 55]
$Tl_xTi_6Se_8$	[51]	$TlV_5S_8$	[16, 54]
$Nb_3X_4$ (X = S, Se, Te)	[49]	$TlV_5Se_8$	[51]
$A_xNb_3S_4$	[35]	$TlTi_3Se_8$	[51]
$Tl_xV_6S_8$	[52]	$Nb_2Se$	[53]

dieses Strukturtyps topotaktische Redoxreaktionen eingehen können, wurde zuerst am Beispiel von  $Nb_3S_4$  und  $Nb_3Se_4$  erbracht, die sich als Wirtsgitter für ein- und zweiwertige Kationen eignen [Gl. (12)]<sup>[10, 16, 35]</sup>.



Die hexagonalen Niobchalkogenide bestehen aus einem Netzwerk von kanten- und flächenverknüpften  $NbX_6$ -Oktaedern, das leere Kanäle mit einem Durchmesser von  $\approx 130$  pm enthält, die parallel zur c-Achse verlaufen (Abb. 9)<sup>[49]</sup>.

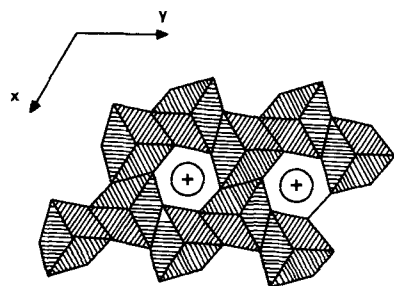


Abb. 9. Struktur von  $Nb_3S_4$  und  $Ti_3S_4$  mit isolierten Gitterkanälen (Querschnitt senkrecht zu den Kanalachsen); die Lagen von Gastkationen in reduzierten Phasen sind durch Kreise bezeichnet [16].

Die Metallatome bilden Nb—Nb-Ketten parallel zur c-Achse, auf denen wahrscheinlich die hohe elektronische Leitfähigkeit und die Supraleitungseigenschaften beruhen<sup>[50]</sup>. Cyclovoltammetrische Untersuchungen deuten auf gute Ionenleitung in den Gitterkanälen hin; die Gitterparameter ändern sich bei der Einlagerung wegen der starren Struktur nur sehr wenig. Die geringe Aufnahme von Alkalimetall-Ionen in die Reduktionsprodukte (z. B.  $Na_{0.2}Nb_3S_4$ ,  $K_{0.2}Nb_3S_4$ ) wurde auf eine eingeschränkte Zugänglichkeit des Festkörpervolumens aufgrund von spezifischen Gitterdefekten zurückgeführt (Abb. 10). Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei hohen Temperaturen hergestellte Phasen  $Na_xNb_3S_4$  und  $K_xNb_3S_4$  wesentlich höhere Redoxkapazität haben, da das  $Nb_3S_4$ -Gitter unter der Bedingung des thermischen Gleichgewichts durch die Alkalimetall-Ionen stabilisiert wird<sup>[35]</sup>. Wegen des kleinen Ionenradius sollte der Einfluß von Gitterdefekten im Falle

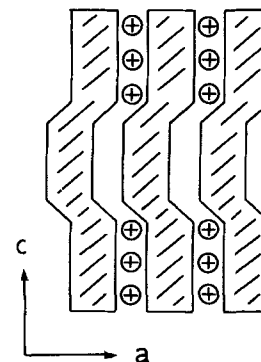


Abb. 10. Strukturschema von  $A_x[Nb_3S_4]^{x-}$  mit Kanälen, die aufgrund von Gitterdefekten nur teilweise zugänglich sind (Querschnitt parallel zu den Kanalachsen; die negativen Gitterladungen der  $Nb_3S_4$ -Matrix sind nicht eingezeichnet) [35].

von  $Li^+$  nur gering sein; die kathodische Reduktion von  $Nb_3S_4$  in  $Li^+$ /Propylencarbonat führt tatsächlich zu  $Li_xNb_3S_4$  mit  $x \approx 1$  (Abb. 11).

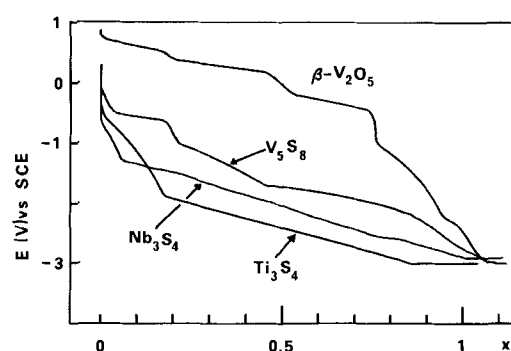


Abb. 11. Potential/Ladungstransfer-Kurve für die kathodische Reduktion von  $Ti_3S_4$ ,  $Nb_3S_4$ ,  $V_5S_8$  und  $\beta-V_2O_5$  zu den entsprechenden  $Li^+$ -Phasen. Elektrolyt: 1 M  $Li^+$ /Propylencarbonat, 298 K;  $x = e/\text{Formeleinheit}$  [16].

Vor kurzem wurde über die Herstellung von  $K_{0.3}Ti_3S_4$  berichtet<sup>[16]</sup>, dessen Struktur als partiell aufgefüllte Version des  $Nb_3S_4$ -Typs beschrieben werden kann. Die  $K^+$ -Ionen in den Gitterkanälen sind bei Raumtemperatur beweglich. Bei anodischer Oxidation in wässrigen Elektrolyten kann das leere Wirtsgitter  $Ti_3S_4$  erhalten werden, das topotaktische Redoxreaktionen mit Kationen bis zu einem Radius von  $\approx 130$  pm eingeht. Die obere Phasengrenze für  $Li_xTi_3S_4$  entspricht  $x = 0.8$  (Abb. 11); auch hier sind wegen der starren Wirtsgitterstruktur nur geringe Änderungen der Gitterparameter zu beobachten.

Weite parallele Kanäle, die mit Tl-Atomen besetzt sind, charakterisieren die Titan- und Vanadiumchalkogenide  $TlTi_3Se_8$ ,  $TlV_5S_8$  und  $V_5S_8$  (Tabelle 2). Deren monokline Struktur, die aus einem Netzwerk von kanten- und flächenverknüpften  $MX_6$ -Oktaedern besteht, ist jedoch sehr verschieden vom  $Nb_3S_4$ -Typ. Die Tl-Atome befinden sich in rechteckigen Kanälen parallel zur b-Achse.  $TlV_5S_8$  hat metallische Leitfähigkeit. Die Tl-Atome sind beweglich; bei anodischer Oxidation in wässrigen Elektrolyten wird  $V_5S_8$  erhalten<sup>[16]</sup>. Die binäre Phase kann wie  $Nb_3S_4$  in Elektrolytlösungen reduziert und oxidiert werden, wobei jedoch wegen der höheren Strukturflexibilität deutliche Änderungen der Gitterparameter beobachtet werden. Die obere Phasengrenze für die Cu- und Li-Verbindung entspricht  $Cu_{0.3}V_5S_8$  und  $Li_{1.0}V_5S_8$ .

Unter den Übergangsmetalloxidbronzen  $A_xM_yO_z$  sind ebenfalls zahlreiche Verbindungen bekannt, deren Struktur mit einer  $M_yO_z$ -Matrix zu beschreiben ist, die Kationen ( $A^+ = \text{Alkalimetall}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \text{Cu}^+$ ) in Gitterkanälen enthält<sup>[56,57]</sup>. Tetragonale Wolframbronzen  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  wurden als reversible Elektroden in Festkörperzellen mit  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Elektrolyt benutzt<sup>[58]</sup>.  $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  wurde ebenfalls als reversible Elektrode untersucht; NMR-Messungen zeigen hohe  $\text{Li}^+$ -Ionenbeweglichkeit mit einer niedrigen Aktivierungsenergie  $E_A = 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[59,60]</sup>.  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0.26 \leq x \leq 0.64$ ) hat eine  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Raumnetzstruktur mit  $\text{Cu}^+$  in Kanalpositionen<sup>[61]</sup> und kann anodisch zum metastabilen binären Oxid  $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$  mit leeren Gitterkanälen oxidiert werden<sup>[16]</sup>. Durch kathodische Reduktion in wässrigen und organischen Elektrolyten können Alkalimetall- und Übergangsmetal-Ionen reversibel eingelagert werden (Abb. 11). Die hohe Ionenbeweglichkeit ist der Möglichkeit der Besetzung verschiedener Gitterpositionen durch die Kationen zuzuschreiben<sup>[62]</sup>.

Binäre Übergangsmetalloxide  $\text{MO}_2$  mit Rutilstruktur enthalten leere Gitterkanäle parallel zur tetragonalen c-Achse und sollten kleine Ionen wie  $\text{Li}^+$  aufnehmen können. Die Bildung metastabiler Phasen  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  wurde tatsächlich für folgende Oxide beobachtet:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ <sup>[63-65]</sup>. Bei einer Reihe binärer Oxide von V, Cr, Mo, W mit komplexen Raumnetzgittern ließ sich ebenfalls die Bildung ternärer  $\text{Li}^+$ -Verbindungen durch elektrochemische oder chemische Reduktion nachweisen<sup>[66-68]</sup>.

#### 4. Wirtsgitter mit Schichtstrukturen

Wirtsgitter mit Schichtstrukturen sind durch ihre Fähigkeit charakterisiert, neben Metall-Ionen auch eine bemerkenswerte Vielfalt molekularer Spezies unterschiedlicher Größe und Geometrie aufzunehmen; dabei weiten sich die Schichten senkrecht zu den Basisflächen auf. Weiterhin sind mit der Ein- und Auslagerung spezifische Strukturänderungen verbunden, die mit der Stapelfolge der Schichteinheiten zusammenhängen; in extremen Fällen wird völlige eindimensionale Fehlordnung beobachtet. Graphit soll hier von der Diskussion ausgenommen werden, da dessen Reaktionen in mehreren neueren Berichten ausführlich behandelt wurden<sup>[69,70]</sup>.

##### 4.1. Schichtchalkogenide

Eine große Zahl von Übergangsmetallen M vermag mit den leicht polarisierbaren Anionen  $\text{X}^{2-} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$  Dichalkogenide  $\text{MX}_2$  zu bilden, deren hexagonale Strukturen mit dem  $\text{CdI}_2$ -Typ verwandt sind (Abb. 12, Tabelle 3). Das Gitter besteht aus elastischen  $(\text{MX}_2)_\infty$ -Schichten von  $\approx 600 \text{ pm}$  Dicke, die durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die  $\text{MX}_2$ -Einheiten sind aus zwei Anionenlagen aufgebaut, zwischen denen sich die Metallatome befinden; zwischen den Metall- und Chalkogenatomen herrscht starke ionisch/kovalente Bindung (Abb. 12). Die Modifikationen unterscheiden sich durch die Koordination der Metallatome (oktaedrisch oder trigonal-prismatisch) und die Stapelfolge der  $\text{MX}_2$ -Schichten<sup>[71,72]</sup>.

Die ausgeprägte Anisotropie der Schichtchalkogenide in bezug auf Struktur und physikalische Eigenschaften er-

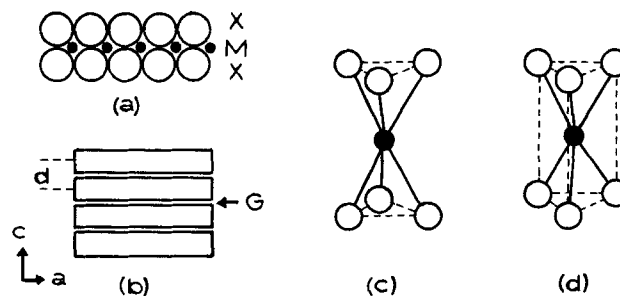


Abb. 12. Strukturschema von Übergangsmetalldichalkogeniden  $\text{MX}_2$  mit Schichtstruktur. a) X—M—X-Schicht, b) Schichtstapel im Kristallgitter, d = Schichtabstand, G = van-der-Waals-Lücke, c), d) oktaedrische und trigonal-prismatische Koordination von M.

Tabelle 3. Binäre und ternäre Verbindungen mit Schichtgittern, die zu reversiblen topotaktischen Redoxreaktionen fähig sind.

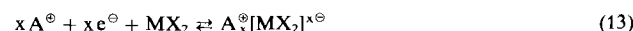
$\text{MX}_2$ [a]	$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	$\text{MoO}_3$	$\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$
$\text{A}_x\text{MX}_2$ [a]	$\text{K}_2\text{Ni}_3\text{S}_4$	$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$	$\text{FeOCl}$
$\text{MPX}_3$ [b]	$\text{K}_2\text{Pt}_4\text{S}_6$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{UO}_2\text{F}_2$
$\text{CrPS}_4$		$\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$	

[a] M = Übergangselement der Gruppen 4-6 sowie Re, Sn; X = S, Se; A = Alkalimetall, Ag, Tl, Cu. [b] M = Mn, Fe, Ni, Zn; X = S, Se.

streckt sich auch auf die chemische Reaktivität. *Rüdorff* beobachtete erstmals die Einlagerung von Alkalimetallen in Dichalkogenide und schlug ein Modell mit Ionenstruktur vor<sup>[73]</sup>. Einlagerungsverbindungen mit Lewis-Basen wurden ursprünglich von *Weiss* et al. hergestellt<sup>[74]</sup>. Weitere Untersuchungen wiesen die Möglichkeit der elektrochemischen Einlagerung nach<sup>[8b,75,76]</sup>, die als reversible topotaktische Redoxreaktion erkannt wurde<sup>[8]</sup>. Neuere Arbeiten über den Mechanismus der Einlagerung von Lewis-Basen zeigten, daß auch diese Reaktion mit topotaktischen Redoxprozessen unter Bildung von Verbindungen mit Ionenstruktur verknüpft ist<sup>[12,24,25]</sup>.

Um einen Eindruck von der erstaunlichen Vielfalt topotaktischer Reaktionen von Schichtchalkogeniden zu vermitteln, wurden die charakteristischen Reaktionswege (die entsprechend auch für andere Schichtverbindungen mit Redox-eigenschaften gelten) in Abbildung 13 schematisch zusammengestellt. Für die nachfolgende Betrachtung teilen wir die Reaktionen von Dichalkogeniden nach den Gastspezies in drei Gruppen ein: Einlagerung von Metall-Ionen, von solvatisierten Ionen und von Neutalmolekülen mit Lewis-Base-Funktion.

Die reversible Bildung von *Einlagerungsverbindungen mit Metall-Ionen* nach Gleichung (13)



wurde für die elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetalle sowie für Eu, Yb, Cu, Ag, Tl beobachtet. Einfache Methoden zur chemischen Gewinnung der Alkalimetallverbindungen sind die Reaktion der Dichalkogenide mit Alkalimetall-Lösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$ <sup>[19,73]</sup> und die Reaktion mit *n*-Butyllithium-Lösungen<sup>[21]</sup>. Die elektrochemische Herstellung gelingt durch kathodische Reduktion von  $\text{MX}_2$ -Elektroden in nichtprotonolytischen Elektrolyten, z. B. Lösungen von Alkalimetallsalzen in Dimethylsulfid oder Propylencarbonat<sup>[34,77]</sup>. Die Einlagerung der Metall-Ionen ist mit einer Erhöhung des Schichtabstandes  $d$  verbunden (Abstand zwischen benachbarten Schichten in Richtung der hexagonalen

c-Achse), die vom Radius des Gast-Ions bestimmt wird. Der obere Grenzwert für  $x$  hängt sowohl vom Chalkogenidgitter

wie der Bildung von Li- und Na-Phasen wurden über elektrochemische Messungen bestimmt<sup>[34,80]</sup>.

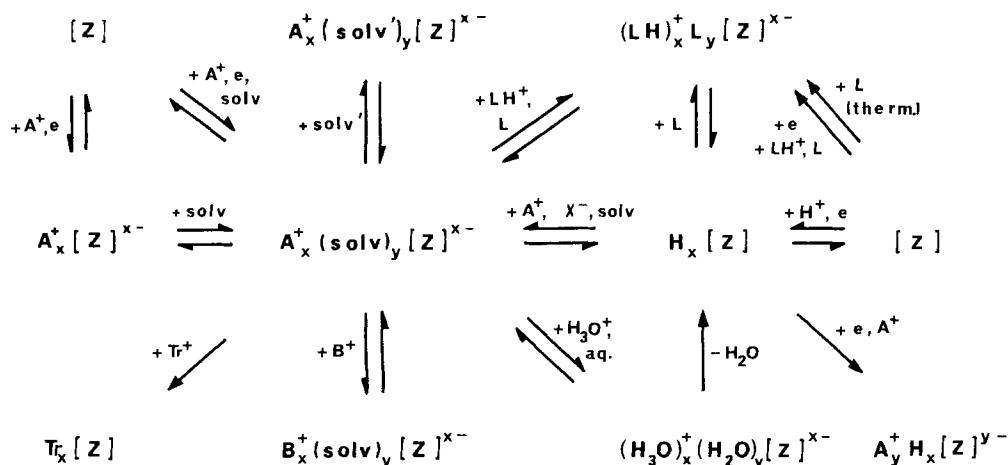


Abb. 13. Schema topotaktischer Redox-, Austausch- und Solvationsreaktionen von Wirtsgittern mit Schichtstruktur und elektronischer Leitfähigkeit.  $Z$  = Wirtsgitter;  $A^+$ ,  $B^+$  = Gastkationen;  $\text{solv}$ ,  $\text{solv}'$  = neutrale polare Solvensmoleküle (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , Formamid);  $L$  = Lewis-Base (z. B. Pyridin);  $X^-$  = Anion-Base (z. B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ );  $\text{Tr}^+$  = Kation mit niedriger Solvationsenergie ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) [86].

als auch vom Gast-Ion ab. Für die größeren Alkalimetalle werden mehrere Zwischenphasen beobachtet (Abb. 14). Bei niedrigen  $x$ -Werten können sich Verbindungen höherer Stufe bilden, d. h. Verbindungen, die nur in jedem zweiten oder

$\text{Cu}_x\text{MX}_2$  und  $\text{Ag}_x\text{MX}_2$  können aus wässrigen Elektrolyten erhalten werden; beide Kationenarten besetzen tetraedrische Gitterplätze im Schichtzwischenraum. Die Besetzung ist eine

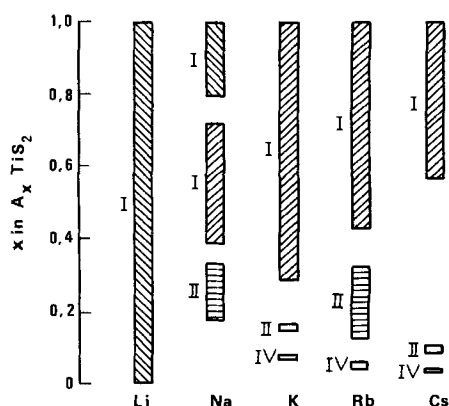


Abb. 14. Phasengrenzen der Alkalimetallverbindungen  $\text{AxTiS}_2$ . I, II, IV = Verbindungen erster, zweiter und vierter Stufe [19, 34].

vierten Schichtzwischenraum Gast-Ionen enthalten. Die Einlagerung ist mit einer Änderung der Stapelfolge der Schichten verbunden;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  besetzen in Abhängigkeit von Kationenradius, Kationenkonzentration und Art des Wirtsgitters oktaedrische oder trigonal-prismatische Gitterplätze<sup>[19]</sup>. Die elektronische Bandstruktur des Wirtsgitters hat wesentlichen Einfluß auf die Stabilität der ternären Phasen: Während Alkalimetallverbindungen von Dichalkogeniden mit breitem  $t_{2g}$ -Band sehr stabil sind (z. B.  $\text{AxTiS}_2$ ), haben Verbindungen von Wirtsgittern mit aufgefülltem  $d_{z^2}$ -Band nur geringe Stabilität (z. B.  $\text{AxMoS}_2$ , Abb. 15)<sup>[77,78]</sup>. Wegen der Anwendung als reversible Batterieelektroden wurden die Li-Verbindungen besonders eingehend untersucht<sup>[34]</sup>.  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  weist einen homogenen Phasenbereich von  $0 \leq x \leq 1$  auf<sup>[79]</sup>. Werte für die freie Energie und Enthal-

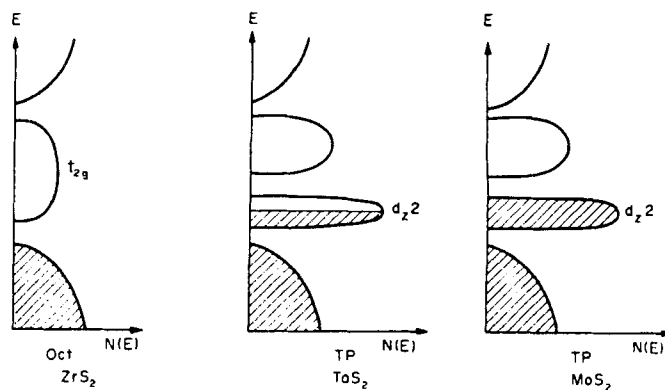


Abb. 15. Bandstrukturschema der Schichtchalkogenide von Übergangselementen der 4., 5. und 6. Nebengruppe [19] am Beispiel von  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$  und  $\text{MoS}_2$ .  $\text{Oct}$  = oktaedrisch,  $\text{TP}$  = trigonal-prismatisch.

Funktion der Temperatur; Ordnungs/Unordnungs-Übergänge wurden für  $\text{Cu}_x\text{NbS}_2$  und  $\text{Cu}_x\text{TaS}_2$  beobachtet<sup>[81]</sup>. Geordnete Intermediärstrukturen (Abb. 16) für  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$  konnten kürzlich bei der röntgenographischen Untersuchung der kathodischen Reduktion von  $\text{TiS}_2$ -Einkristallen in  $\text{NaI}$ /Propylencarbonat (300 K) nachgewiesen werden<sup>[32]</sup>. Hinweise auf Ordnungszustände von Li in  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ergaben sich aus direkten röntgenographischen Untersuchungen an  $\text{TiS}_2$ -Elektroden<sup>[29]</sup>, aus Messungen der elektrochemischen Potentialstufen<sup>[82]</sup> und aus  $\gamma$ -Winkelkorrelationsmessungen<sup>[83]</sup>.

Metastabile binäre Sulfide und Selenide können durch Oxidation thermisch hergestellter ternärer Phasen erhalten werden, z. B.  $\text{CrSe}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}_2$  und  $\text{VS}_2$  durch Oxidation von  $\text{K}_x\text{CrSe}_2$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}_2$  bzw.  $\text{LiVS}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{I}_2$ <sup>[8a, 15, 84]</sup>.



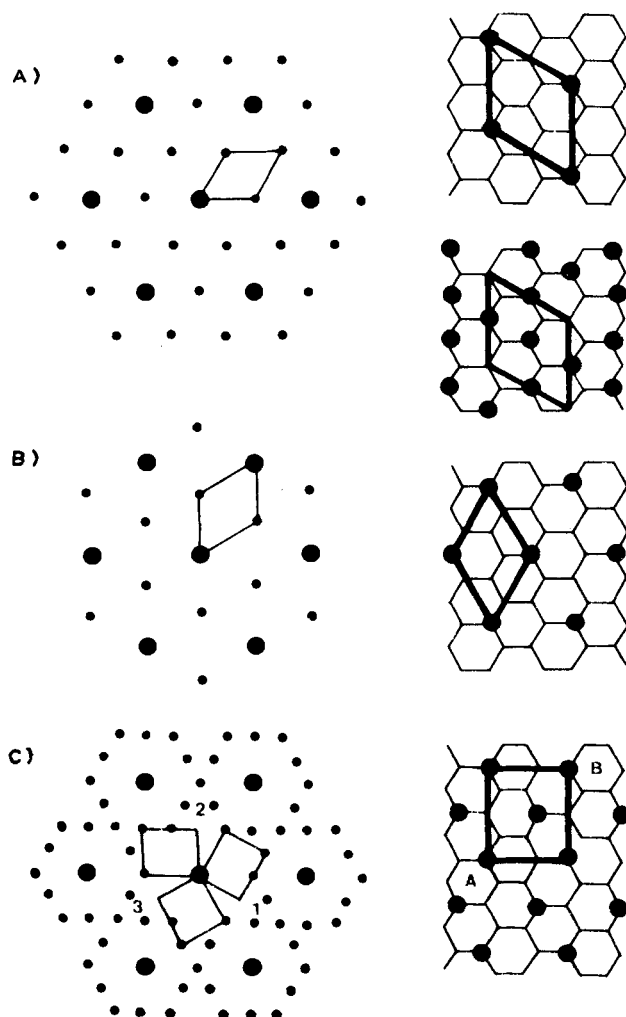
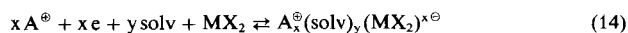


Abb. 16. Ordnungszustände von  $\text{Na}_x\text{TiS}_2$ -Phasen bei Raumtemperatur. Überstrukturmuster und zugehörige Einheitszellen;  $n$ =Stufenzahl [32]. A) oben:  $a_A=2a$ ,  $n=2$ ,  $x=1/8$ ; unten:  $a_A=2a$ ,  $n=1$ ,  $x=3/4$ ; B)  $a_B=a$ ,  $n=3$ ,  $x=1/9$ ,  $n=2$ ,  $x=1/6$ ; C) A=2, B= $a/\sqrt{3}$ ,  $n=2$ ,  $x=1/4$ ,  $n=1$ ,  $x=1/2$ .

Kathodische Reduktion (oder chemische Reduktion, z. B. mit  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ) von Schichtchalkogeniden in Elektrolyten mit stark polaren Lösungsmitteln führt zur Aufnahme neutraler Solvensmoleküle zusammen mit Kationen in das Gitter [Gl. (14), Abb. 17]:



Die dabei gebildeten *solvatisierten Phasen* zeigen Polyelektrolytcharakter und bestehen aus zweidimensionalen Makro-

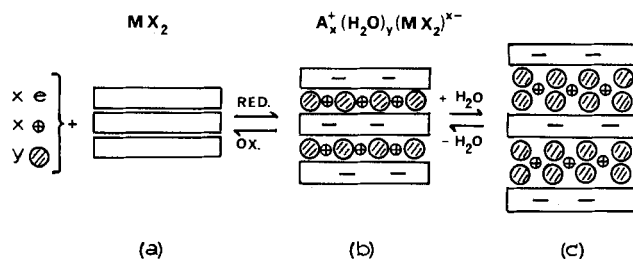


Abb. 17. Schema der Bildung hydratisierter Schichtchalkogenide durch kathodische Reduktion von  $\text{MX}_2$  in wässrigen Elektrolyten. a) Wirtsgitter, b) Hydrat mit Gastkationen und Einfachschichten von Wasser, c) Hydrat mit Gastkationen und Doppelschichten von Wasser;  $\oplus$ =Gastkation,  $\otimes$ = $\text{H}_2\text{O}$ .

anionen  $[\text{MX}_2]_{\infty}^{x-}$  mit beweglichen solvatisierten Kationen im Schichtzwischenraum<sup>[8,9,85,86]</sup>; sie können Ionen und Solvensmoleküle austauschen (vgl. Abb. 13). Eine ungewöhnliche Vielfalt von Verbindungen kann durch die Wahl des Kations (z. B. Kationen von Hauptgruppen- und Nebengruppenelementen, Metallkomplex-Kationen, protonierte Amine und quaternäre Ionen, kationische Farbstoffe) und des Solvens (anorganische und organische polare Moleküle) erhalten werden. Die Solvatstrukturen werden im wesentlichen durch die Ionen/Dipol-Wechselwirkung zwischen Gast-Ionen und Solvensmolekülen bestimmt.

Hydratisierte Chalkogenide  $\text{A}_x^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{MX}_2]^{x-}$  mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen zeigen relativ einfache Beziehungen zwischen Solvatstruktur und Hydratationsenergie der Gast-Ionen. Für Kationen mit einem Ladungs/Radius-Verhältnis  $e/r < 1$  werden nur Einfachschichten von  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet, während Kationen mit  $e/r > 1$  in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität sowohl Einfach- als auch Doppelschichten von Wasser bilden können (Abb. 17, 18). Die

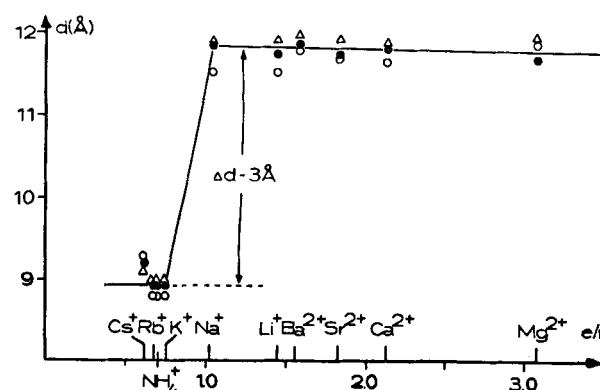


Abb. 18. Abhängigkeit des Schichtabstandes  $d$  hydratisierter Schichtsulfide vom Ladungs/Radius-Verhältnis  $e/r$  der Gastkationen [85].  $\circ = \text{A}_{0.5/x}^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{TiS}_2]^{0.5-}$ ;  $\bullet = \text{A}_{0.5/x}^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{NbS}_2]^{0.5-}$ ;  $\triangle = \text{A}_{0.3/x}^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{TaS}_2]^{0.3-}$ .

durchschnittlichen Schichtaufweitungen von  $\Delta d \approx 300$  pm und  $\approx 600$  pm entsprechen dem einfachen bzw. doppelten van-der-Waals-Radius von  $\text{H}_2\text{O}$ . Am Beispiel des Doppelschichthydrats  $\text{Na}_{0.6}(\text{H}_2\text{O})_2\text{VS}_2$ <sup>[87]</sup> konnte nachgewiesen werden, daß sich die Kationen im Zentrum eines Oktaeders befinden, dessen Ecken durch Wassermoleküle gebildet werden; in den Einfachschichthydraten  $\text{K}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}\text{NbS}_2$  und  $\text{K}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_y\text{TaS}_2$  haben  $\text{K}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  trigonal-prismatische Umgebung<sup>[88]</sup>. Auf Lage und anisotrope Bewegung von  $\text{H}_2\text{O}$  in Einfachschichthydraten wird in Abschnitt 8 eingegangen.

Der maximale Reduktionsgrad in wässrigen Elektrolyten hängt wesentlich von der elektronischen Struktur des Wirtsgitters ab und schwankt zwischen  $x \approx 0.25$  und  $x = 0.5$  (z. B.  $\text{Na}_{0.33}^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{TiS}_2]^{0.33-}$ ,  $\text{K}_{0.5}^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{NbS}_2]^{0.5-}$ ). Hydratisierte Molybdän- und Zinnsulfide  $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$  und  $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{SnS}_2$  sind besonders unbeständig gegen Oxidation<sup>[78,89,90]</sup>; bei den Chromsulfiden  $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$  existiert nur ein beschränkter Redoxbereich  $0.4 < x < 0.7$ , der wahrscheinlich mit der Instabilität von  $\text{Cr}^{4+}$  in Sulfidgittern zusammenhängt<sup>[17]</sup>.

Hinweise auf die Existenz von Zwischenstufen bei der kathodischen Reduktion und anodischen Oxidation von Di-

chalkogenidelektroden in wäßrigen Elektrolyten ergaben sich aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen an Einkristall- und polykristallinen Proben<sup>[8b]</sup>. Diese Beobachtungen konnten neuerdings durch direkte Neutronenbeugungsmessungen der Strukturänderungen von 2H-TaS<sub>2</sub>-Elektroden bei der galvanostatischen Reduktion in K<sup>+</sup>/D<sub>2</sub>O bestätigt werden<sup>[12,31]</sup>. Die Bruttoreaktion verläuft nach Gleichung (15); K<sub>0.5</sub>(D<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>TaS<sub>2</sub> ist das Endprodukt. In der Potential/Ladungstransfer-Kurve (Abb. 19a) treten drei Potentialpla-

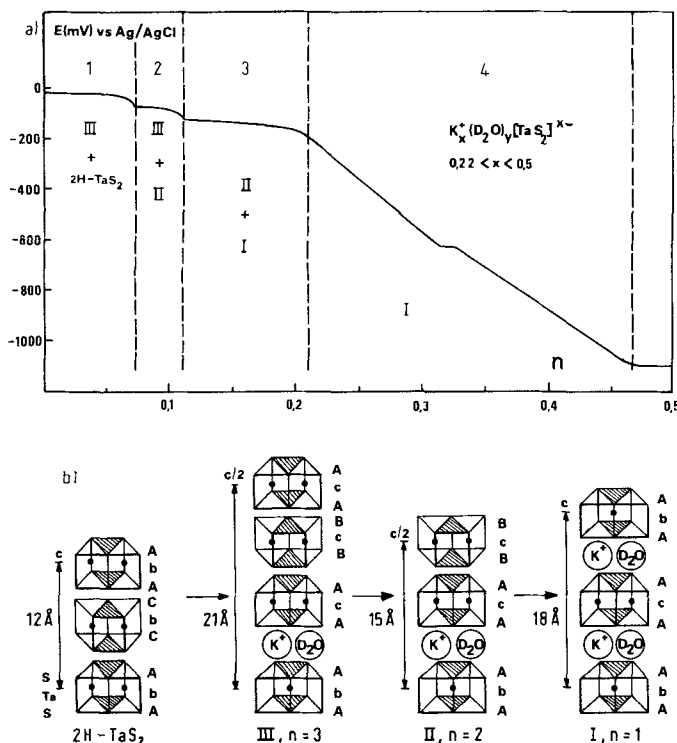
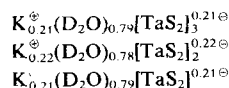


Abb. 19. Galvanostatische kathodische Reduktion von 2H-TaS<sub>2</sub> in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O. a) Potential/Ladungstransfer-Kurve und Phasendiagramm. n = e/TaS<sub>2</sub>; b) Schema der Strukturumwandlungen bei der Reduktion [31]. I, II, III = Verbindungen erster, zweiter und dritter Stufe.

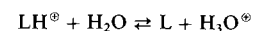
teaus 1–3 sowie ein Gebiet 4 mit starkem Potentialanstieg auf. Aus den Daten der Neutronenbeugung, die simultan mit der Reduktion durchgeführt wurde, ist der Auf- und Abbau von Zwischenphasen zu entnehmen. Die genaue Auswertung ergab die Existenz von drei Zweiphasengebieten 1–3 mit aufeinanderfolgender Bildung von Hydraten in der dritten, zweiten und ersten Stufe (Abb. 19b):



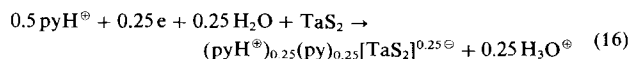
Im Gebiet 4 existiert eine nichtstöchiometrische Phase erster Stufe. Die anodische Oxidation verläuft über dieselben Phasen in umgekehrter Reihenfolge. Die Bildung von Zwischenprodukten höherer Stufe, die auch für andere MX<sub>2</sub>-Wirtsgitter mit unterschiedlichen Gast-Ionen beobachtet wurde, scheint ein allgemeines Phänomen bei topotaktischen Elektrodenreaktionen von Schichtchalkogeniden zu sein, das wahrscheinlich auf stabile elektronische Zwischenzustände

zurückzuführen ist. Mit zunehmender Kationengröße (große Metallkomplex-Ionen, Farbstoff-Ionen) nehmen kinetische Faktoren an Bedeutung zu und können im Grenzfall die Isolierung reiner Zwischenstufen verhindern<sup>[12,31]</sup>.

Die Einlagerung protonierter Lewis-Basen (Amine, Heterocyclen) mit geringer Solvationsenergie aus wäßrigen Elektrolyten führt zur Bildung homosolvatisierter Phasen als Folge des Gleichgewichts



Bei der kathodischen Reduktion z. B. von TaS<sub>2</sub> in wäßrigen Lösungen mit Pyridinium-Ionen (pyH<sup>+</sup>) wird (pyH<sup>+</sup>)<sub>0.25</sub>(py)<sub>0.25</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sub>0.25</sub> erhalten, das in den Schichtzwischenräumen Pyridinium-Ionen enthält, die durch neutrale Pyridinmoleküle solvatisiert werden [Gl. (16)]<sup>[8b,25,91]</sup>. Drei Zwischenphasen konnten nachgewiesen werden mit den Pyridinringebenen parallel oder senkrecht zu den Wirtsgitter-



schichten. Spontane Einlagerung bei Raumtemperatur wird bei der Reaktion von Schichtchalkogeniden mit basischen wäßrigen Lösungen beobachtet, z. B. von Alkalimetallhydroxiden, NH<sub>3</sub> oder organischen Aminen. Diese Vorgänge sind mit partieller Hydrolyse des Wirtsgitters verbunden, wobei H<sub>2</sub>S entsteht, das als Elektronendonator fungiert und elementaren Schwefel bildet<sup>[8c,85]</sup>:



Eine große Anzahl von anorganischen und organischen *Neutramolekülen mit Lewis-Base-Funktion* (NH<sub>3</sub>, Hydrazine, Amine, Heterocyclen, Säureamide, N-Oxide, Phosphane etc.) können sich in direkter thermischer Reaktion mit Schichtchalkogeniden zu Einlagerungsverbindungen umsetzen<sup>[22,23]</sup>. Die Schichtaufweitung hängt von Form und Anordnung der Gastmoleküle ab; für stark anisometrische Gastmoleküle, z. B. n-Alkylamine, wurde eine Aufweitung bis zu 5000 pm gemessen<sup>[92–94]</sup>. Die Wechselwirkung Wirtsgitter/Gastmolekül wurde als Charge-Transfer vom Gast-Donormolekül zum Wirtsgitter-Acceptor interpretiert<sup>[22,23,95]</sup>. Neuere Untersuchungen führten zur Vorstellung, daß die direkte Einlagerung von Lewis-Basen grundsätzlich über topotaktische Redoxreaktionen verläuft und die Reaktionsprodukte ionische Struktur haben<sup>[12,24,25]</sup>. Dieses Konzept wird durch Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Einlagerung von NH<sub>3</sub> und Pyridin nachgewiesen. Im Gegensatz zu den ursprünglichen Strukturmodellen<sup>[96,97]</sup> (Abb. 20a) folgt aus NMR-Messungen an TaS<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1.0</sub> und TiS<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1.0</sub> für NH<sub>3</sub> eine Orientierung, bei der die C<sub>3</sub>-Achse der Moleküle parallel zu den Schicht-

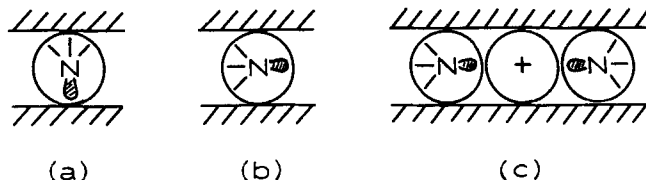
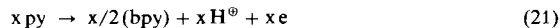


Abb. 20. Strukturmodelle für die Lage von NH<sub>3</sub> zwischen den Metallsulfid-schichten in TaS<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>). a), b): C<sub>3</sub>-Achse von NH<sub>3</sub> senkrecht bzw. parallel zu den Schichtebenen, c): ionisches Modell [12, 24].

ebenen ausgerichtet ist (Abb. 20b)<sup>[95]</sup>; diese Lage ist für eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am Stickstoff und den Schichten denkbar ungünstig. Die Untersuchung des Mechanismus der Einlagerung von NH<sub>3</sub> in TaS<sub>2</sub> ergab, daß der Vorgang mit einem Redoxprozeß verbunden ist, in dem ein Teil der NH<sub>3</sub>-Moleküle zu N<sub>2</sub> oxidiert wird<sup>[24]</sup>. Die Elektronen werden dabei von den TaS<sub>2</sub>-Schichten übernommen, während die Protonen auf NH<sub>3</sub>-Moleküle übertragen werden [Gl. (18)–(20)].



Das Reaktionsprodukt (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup> mit  $x \approx 0.1$  hat ionische Struktur, die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen werden durch neutrale NH<sub>3</sub>-Moleküle solvatisiert. Dieses Bindungsmodell erklärt die ungewöhnliche Orientierung der NH<sub>3</sub>-Moleküle in einfacher Weise durch klassische Ionen/Dipol-Wechselwirkung (Abb. 20c). Die thermische Einlagerung von Pyridin (py) in TaS<sub>2</sub> (vgl. Abb. 21) verläuft prinzipiell ähnlich über einen Redoxprozeß unter Disproportionierung eines Teils der Gastmoleküle, wobei Bipyridyl (bpy) gebildet wird [Gl. (21)–(23)]. Das Reaktionsprodukt ist ebenfalls ionisch:



(pyH<sup>+</sup>)<sub>x</sub>(py)<sub>0.5-2x</sub>(bpy)<sub>x/2</sub>[TaS<sub>2</sub>]<sup>x-</sup>, die Ringebenen sind senkrecht zur hexagonalen c-Achse ausgerichtet ( $x \approx 0.2$ ; Abb. 21c)<sup>[25,98]</sup>. Die Bildung von Intermediärprodukten höherer Stufen im Verlauf der thermischen Einlagerung konnte

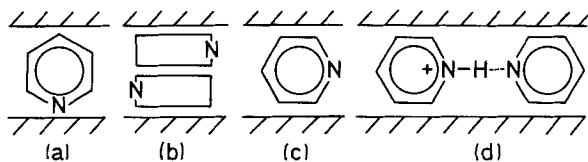


Abb. 21. Strukturmodelle für die Lage von Pyridin in MX<sub>2</sub>(py)<sub>0.5</sub> [12, 25, 99].

durch Neutronenbeugungsmessungen nachgewiesen werden<sup>[100]</sup>. Weniger komplizierte Reaktionsmechanismen sollten für Gastmoleküle mit geringer Ionisierungsenergie erwartet werden, die stabile Radikationen bilden können, z. B. aromatische Lewis-Basen. Hinweise auf einen solchen Prozeß ergaben sich bei Untersuchungen zur Einlagerung von *p*-Phenylendiamin<sup>[83]</sup>. Direkte Ionisierung der Gastmoleküle wird für die thermische Einlagerung von Metallocenen<sup>[101]</sup> angenommen, die auch durch kathodische Reduktion von MX<sub>2</sub> in wäßrigen Lösungen von Metalloceniumsalzen erhalten werden können<sup>[31]</sup>.

Eine Reihe binärer und ternärer Chalkogenide mit Schichtstruktur, die mit dem CdI<sub>2</sub>- und CrCl<sub>3</sub>-Gitter verwandt sind, ist ebenfalls topotaktischen Redoxreaktionen zugänglich: Tantalulfidcarbide<sup>[9, 102, 103]</sup>, Phosphorsulfide MPX<sub>3</sub><sup>[91, 104, 105]</sup>, CrPS<sub>4</sub><sup>[106]</sup> und die Thiometallate K<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>S<sub>6</sub><sup>[85, 86, 107]</sup>. Sie reagieren sehr ähnlich wie die Schichtchalkogenide.

## 4.2. Schichtoxide

Aufgrund der hohen Elektronegativität und geringen Polarisierbarkeit von Sauerstoff haben Metall/Sauerstoff-Bindungen stärker ionischen Charakter als Metall/Schwefel-Bindungen. Die Struktur von Oxiden und Sulfiden ist deshalb gewöhnlich sehr verschieden<sup>[72]</sup>.

Das binäre Molybdän(vi)-oxid hat eine typische Schichtgitterstruktur; ecken- und kantenverknüpfte verzerrte MoO<sub>6</sub>-Oktaeder bilden zweidimensionale gewellte (MoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-Schichten, die im orthorhombischen Kristallgitter durch eine van-der-Waals-Lücke getrennt sind (Abb. 22). MoO<sub>3</sub> ist ein

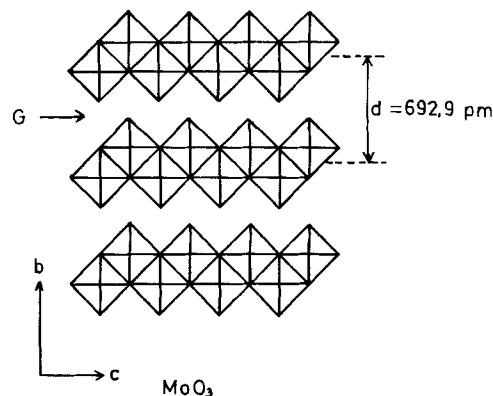
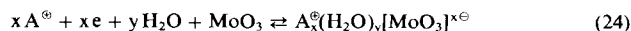


Abb. 22. Struktur von MoO<sub>3</sub>; Querschnitt senkrecht zu den Schichtebenen. G = van-der-Waals-Lücke.

Halbleiter und geht topotaktische Redox- und Austauschreaktionen ein, die denen der Schichtchalkogenide gleichen (Abb. 13)<sup>[10, 67, 86, 108]</sup>. Aus wäßrigen Elektrolyten mit Hauptgruppen- oder Übergangsmetall-Ionen werden tiefblaue hydratisierte Phasen mit Metallglanz erhalten [Gl. (24)]. Die Reaktionen sind stark pH-abhängig und können zur Bildung



gemischter Kationen/Wasserstoff-Bronzen führen. Als Beispiel ist in Abbildung 23 die Potential/Ladungstransfer-Kurve für die kathodische Reduktion von MoO<sub>3</sub> in 1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=6, angegeben. Die Anfangsregion 1 entspricht einem Zweiphasenbereich mit der Bildung von H<sub>0.2</sub>MoO<sub>3</sub> bei konstantem Potential; Region 2 umfaßt ein Einphasen- und ein

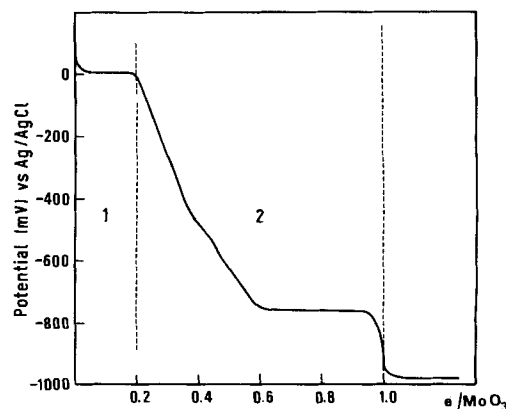


Abb. 23. Galvanostatische Reduktion von MoO<sub>3</sub> in Na<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O: Abhängigkeit des Potentials vom Ladungstransfer.

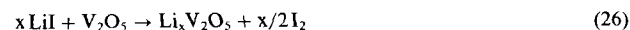
Zweiphasengebiet, in denen gleichzeitig  $\text{Na}^+$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in das Gitter aufgenommen werden. Nach einem Ladungstransfer von einem Elektron pro  $\text{MoO}_3$ -Formeleinheit wird das Potential der  $\text{H}^+$ -Entladung erreicht, die Zusammensetzung des Endproduktes entspricht  $\text{Na}_{0.5}(\text{H}^+)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{MoO}_3]^-$ . Oxidations/Reduktions-Zyklen zeigen einen kinetisch begrenzten reversiblen Bereich von  $\approx 0.4 \leq x \leq 1$ , der wahrscheinlich auf geringe Strukturverzerrungen zurückzuführen ist.

Durch kathodische Reduktion in  $\text{H}_2\text{O}$  und in organischen Elektrolyten können auch Übergangsmetallkomplex-Ionen und organische Ionen eingelagert werden. Die thermische Einlagerung von Lewis-Basen verläuft wahrscheinlich als molekulare Redoxdisproportionierung<sup>[108]</sup>.

$\text{MoO}_3$  ist wegen der hohen Energiedichte des Paares  $\text{Li}/\text{MoO}_3$  als Kathodenmaterial für organische Lithiumbatterien von Interesse<sup>[109]</sup>. Als Reaktionsprodukt wurden sowohl niedere Molybdänoxide<sup>[110]</sup> als auch eine ternäre Phase mit einer dem Hochtemperatur- $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  ähnlichen Struktur angenommen<sup>[63]</sup>. Der Entladungsvorgang ist tatsächlich eine reversible topotaktische Redoxreaktion [Gl. (25)]; der kinetisch zugängliche Bereich entspricht  $0.1 < x < 1.5$ <sup>[67]</sup>.



$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$  hat eine dem  $\text{MoO}_3$  verwandte Gitterstruktur und ähnliche Reaktivität<sup>[67, 108]</sup>. Mehrere Vanadiumoxide mit Schichtstruktur wurden auf topotaktische Redoxaktivität untersucht. Das binäre Oxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  bildet bei der kathodischen Reduktion und der Umsetzung mit Butyllithium oder  $\text{LiI}$  ternäre Phasen  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [Gl. (26)]<sup>[63, 111, 112]</sup>. Hydratisierte Va-



nadiumoxide  $\text{A}_x^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{V}_3\text{O}_8]^{x-}$  lassen sich aus der ternären Phase  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  erzeugen und haben einen begrenzten Redoxbereich<sup>[113]</sup>.  $\epsilon\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[114]</sup> ergibt bei anodischer Oxidation in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$   $\epsilon\text{-(H}_3\text{O}^+)_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_y[\text{V}_2\text{O}_5]^{0.2-}$ , das reversibel in wässrigen Lösungen von Metall-Ionen zu den hydratisierten Phasen  $\epsilon\text{-A}_x^+(\text{H}_2\text{O})_y[\text{V}_2\text{O}_5]^{x-}$  ( $0.2 < x < 0.8$ ) reduziert werden kann<sup>[115]</sup>. Das orthorhombische Schichtoxidchlorid  $\text{FeOCl}$  läßt sich durch kathodische Reduktion in  $\text{A}^+/\text{Dimethylsulfoxid}$  (DMSO) in solvatisierte Phasen  $\text{A}_x^+(\text{DMSO})_y[\text{FeOCl}]^{x-}$  umwandeln ( $\text{A}^+ = \text{Alkalimetall-Ion}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ;  $x = 0.1\text{--}0.5$ )<sup>[116]</sup>.  $\text{Li}_{0.5}\text{FeOCl}$  kann durch Reaktion des Oxidchlorids mit Butyllithium gewonnen werden<sup>[117]</sup>. Die thermische Einlagerung von Metallocenen und Pyridin in das  $\text{FeOCl}$ -Gitter ist ebenfalls gelungen<sup>[117-119]</sup>. Analytische und massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktion von  $\text{FeOCl}$  mit Pyridin zu  $(\text{py})_{1/3}\text{FeOCl}$  bewiesen die Bildung von Bipyridyl und Chlorpyridin; daraus ist auf einen ähnlichen Redoxmechanismus wie bei Dichalkogeniden zu schließen, der hier jedoch mit einer topochemischen Veränderung der Wirtsgittermatrix verbunden ist<sup>[91]</sup>. Bei der kathodischen Reduktion von  $\text{FeOCl}$  in Pyridinium-Ion/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen wird  $(\text{pyH}^+)_x(\text{py})_{1/3-x}[\text{FeOCl}]^{x-}$  erhalten ( $x \approx 0.2$ ).

Eine große Zahl weiterer Verbindungen, die in Schichtgittern kristallisieren und elektronische Leitfähigkeit haben, wurde in der Literatur beschrieben (Metallchalkogenide, -oxide, -halogenide, -carbide)<sup>[72]</sup>; es ist wahrscheinlich, daß viele davon potentielle Wirtsgitter für topotaktische Redoxreaktionen sind.

Neben Graphit sind nur wenige Festkörper bekannt, die zu Produkten mit inverser Polarität  $[\text{Z}]^{x+}\text{A}_x^-$  führen [Gl. (2)]; von Interesse sind in dieser Hinsicht Lanthanoidhalogenide, z. B.  $\text{PrI}_2$ <sup>[72]</sup>, das ein metallischer Leiter ist  $[\text{PrI}_2]^+(e)$  und prinzipiell Elektronen/Anionen-Transferreaktionen zugänglich sein sollte.

## 5. Wirtsgitter mit eindimensionalen Strukturelementen

Wirtsgitter mit  $\text{M}_x\text{X}_y$ -Ketten als Matricelemente ( $\text{M} = \text{Metall}$ ,  $\text{X} = \text{Nichtmetall}$ ) sind noch wenig untersucht worden. Die Ursache dafür ist in der beschränkten strukturellen Stabilität eindimensionaler Gitterelemente sowie in deren Anfälligkeit für irreversible Veränderungen durch chemischen Angriff zu suchen. Untersucht wurden im wesentlichen Übergangsmetalltrichalkogenide  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ )<sup>[19, 34]</sup>. Die Struktur von  $\text{NbSe}_3$  (Abb. 24) ist mit

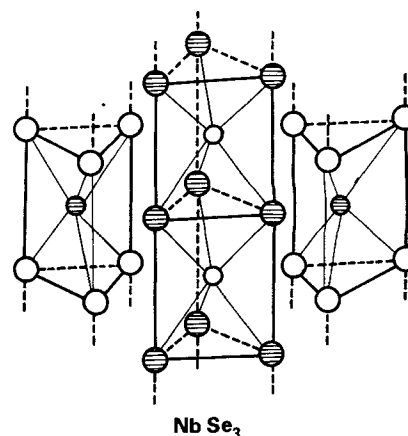


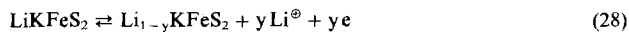
Abb. 24. Strukturschema des Niobtriselensids mit  $(\text{NbSe}_3)_\infty$ -Ketten. Große Kreise Se, kleine Kreise Nb. Die Schraffierung bezieht sich auf die unterschiedliche Höhenlage der Ketten.

trigonalen  $\text{NbSe}_6$ -Prismen zu beschreiben, die über die Basisflächen zu  $(\text{NbSe}_3)_\infty$ -Ketten verknüpft sind. Die Strukturen der anderen Trichalkogenide unterscheiden sich hauptsächlich durch die spezielle Anordnung der Ketten. Zwei der Chalkogenatome sind enger benachbart und bilden  $\text{X-X}$ -Brücken, d. h.  $\text{M}^{4+}\text{X}_2^{2-}(\text{X}_2)^{2-}$ . Die Trichalkogenide können aus organischen Elektrolyten  $\text{Li}^+$  einlagern [Gl. (27)]; bei der Reaktion mit Butyllithium kann  $x$  maximal 3 betragen.



Elektrochemische Untersuchungen an  $\text{TiS}_3$  zeigen Reversibilität nur im Bereich niedriger  $x$ -Werte<sup>[63, 120]</sup>. Als Ursache dafür wird irreversibler Angriff auf die Polysulfidbrücken angenommen, der wahrscheinlich mit einem Wechsel der Koordination des Übergangsmetalls trigonal-prismatisch  $\rightarrow$  oktaedrisch sowie der Bildung von  $\text{Li}_2\text{S}$  verbunden ist. Ein größerer Reversibilitätsbereich konnte für  $\text{NbSe}_3$  beobachtet werden; die höhere Stabilität von  $\text{NbSe}_3$  dürfte mit der Bevorzugung trigonal-prismatischer Koordination gegenüber oktaedrischer Koordination durch Nb zu erklären sein. Untersuchungen zur Struktur ergaben starke Linienverbreiterung und geringen Gitterordnungsgrad; beide Effekte sind zum Teil auf Solvens-Cointercalation zurückzuführen.

Die ternären Sulfide des Eisens  $AFeS_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) bestehen aus negativ geladenen Ketten von kantenverknüpften  $FeS_4$ -Tetraedern; die Alkalimetall-Ionen besetzen Gitterplätze zwischen den Ketten. In wässrigen Elektrolyten wird  $K^+$  topotaktisch gegen Erdalkalimetall-Ionen ausgetauscht<sup>[121]</sup>. Die Struktur enthält unbesetzte Gitterplätze zwischen den Ketten; durch elektrochemische Untersuchungen in organischen  $Li^+$ -Elektrolyten konnte kürzlich die Bildung von  $Li_xKFeS_2$  nachgewiesen werden ( $x=1$ )<sup>[122]</sup>. Die Primärreaktion verläuft in einem Zweiphasengebiet  $KFeS_2/LiKFeS_2$ , wobei die Gittersymmetrie von monoklin zu tetragonal wechselt. Bei nachfolgenden Oxidations/Reduktions-Zyklen tritt ein ausgedehnter nichtstöchiometrischer Phasenbereich auf [Gl. (28)].



Aufgrund von Daten einer Röntgen-Strukturanalyse wird für  $Li_{1-y}KFeS_2$  ( $0 < y < 0.75$ ) ein CuTe-ähnliches Gitter vorgeschlagen.  $Sr_{0.5}FeS_2$  und  $Ba_{0.5}FeS_2$  reagieren ebenfalls partiell reversibel mit  $Li^+$ .

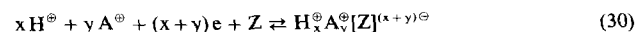
Die Niobchalkogenide  $Nb_2Se_9$  weisen M/Se-Ketten als Bauelemente auf<sup>[123]</sup>; über die Bildung von  $Li_8Nb_2Se_9$  durch Einlagerung von Li wurde berichtet<sup>[124]</sup>. In  $NbSe_4I_{0.33}$  befinden sich die Iodatome zwischen  $NbSe_4$ -Ketten<sup>[125]</sup>; der Gitteraufbau kann mit  $[NbSe_4]^{x+}(I_{0.33})^{x-}$  beschrieben werden. Es wäre von Interesse festzustellen, ob die Iodatome beweglich und topotaktische Elektronen/Anionen-Transferreaktionen möglich sind [Gl. (2)].

## 6. Wasserstoffbronzen und Elektronen/Protonen-Transfer

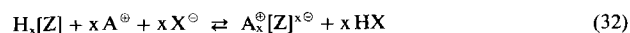
Als Wasserstoffbronzen sollen hier elektronisch leitende feste Phasen  $H_x[Z]$  definiert werden, die bewegliche Wasserstoffatome enthalten und reversible topotaktische Elektronen/Protonen-Transferreaktionen nach dem folgenden formalen Schema eingehen:



Wasserstoff-Ionen, die kleinsten Gast-Ionen, weisen im Vergleich zu anderen ein- und mehratomigen Ionen Besonderheiten auf, die Beweglichkeit, Bindung und strukturelle Aspekte betreffen. Ihr ungewöhnlich kleiner Radius und die damit verbundene hohe Ladungsdichte führen zu einer starken Polarisierung der Umgebung und zu partiell kovalenter Bindung an die Wirtgittermatrix. Neben der Bildung von Linienphasen wird häufig das Auftreten breiter nichtstöchiometrischer Phasenbereiche beobachtet; gemischte Kationen/Wasserstoff-Bronzen können aus Elektrolyten hergestellt werden, die sowohl  $H^+$  als auch Metall-Ionen  $A^+$  enthalten [Gl. (30), Abb. 23]. Ein besonderer Reaktionstyp tritt bei



Wasserstoffbronzen mit Schichtgitterstruktur auf, die mit neutralen oder ionischen Lewis-Basen als feste Brønsted-Säuren reagieren [Gl. (31), (32); Abb. 13].



( $L$  = neutrale Lewis-Base, z. B.  $H_2O$ ,  $NH_3$ , Pyridin;  $X = OH^{\ominus}$ ,  $NH_2^{\ominus}$ ,  $OCH_3^{\ominus}$  etc.)

Die ersten systematischen Untersuchungen wurden an  $H_xWO_3$  und  $H_xMoO_3$  von Glemser durchgeführt, der den „genotypischen“ Charakter und die Reversibilität des Bildungsvorgangs erkannte<sup>[7,126]</sup>. Brénet und Feitknecht beobachteten einen nichtstöchiometrischen Bereich  $H_xMnO_2$  bei der Reduktion von  $MnO_2$ <sup>[127,128]</sup>. In den letzten Jahren konnte eine große Zahl von Wasserstoffbronzen isoliert und charakterisiert werden, die sich hauptsächlich von Übergangsmetalloxiden und -chalkogeniden mit Raumnetz- und Schichtstrukturen ableiten (Tabelle 4). Obwohl diese Phasen

Tabelle 4. Wasserstoffbronzen von Übergangsmetallverbindungen mit Raumnetz- und Schichtstrukturen.  $x$  = beobachteter maximaler H-Gehalt.

Verb.	x	Lit.	Verb.	x	Lit.
$H_xWO_3$	0.6	[7, 129]	$H_xV_2O_8$	1.5	[113]
$H_xReO_3$	0.8	[115, 132]	$H_xNiO_2$	2	[146, 147]
$H_xBaRuO_3$	0.4	[115, 133]	$H_xFeOCl$	0.5	[116]
$H_xTiO_2$	klein	[143, 150]	$H_xTiS_2$	0.3	[12]
$H_xIrO_2$	klein	[148c]	$H_xVS_2$	0.3	[115]
$H_xVO_2$	1.0	[152]	$H_xNbS_2$	0.8	[30, 139]
$H_xRuO_2$	klein	[154]	$H_xTaS_2(1T)$ [a]	0.3	[115]
$H_xMnO_2$	0.5	[127, 128, 146]	$H_xTaS_2(2H)$ [a]	0.8	[30, 139]
$H_xPbO_2$	0.02	[151]	$H_xCrS_2$	0.3	[17]
$\beta$ - $H_xV_2O_5$	0.5	[16, 41]	$H_xMoS_2$	0.3	[89]
$H_xMoO_3$	2	[10, 126, 135]	$H_xV_3S_8$	0.8	[16, 41]
$H_xMo_{18}O_{52}$	8	[108, 115]	$H_xAg_{0.7}Mo_6S_8$	0.2	[41]
$\epsilon$ - $H_xV_2O_5$	0.8	[115]	$H_xZrCl$	1	[153]
			$H_xZrBr$	1	[153]

[a] 1T, 2H: Stapelmodifikationen von  $TaS_2$ .

auch durch chemische Reduktion des Wirtgitters häufig zu erhalten sind (z. B.  $Zn/HCl$ ,  $N_2H_4$  etc.), ist das elektrochemische Verfahren der elegantere Weg, der zudem Informationen über Phasengebiete und thermodynamische Daten liefert und die bequeme Isolierung von Zwischenprodukten ermöglicht. Verbindungen, die bei Raumtemperatur wenig stabil sind, können durch Tieftemperaturelektrolyse in nicht-wässrigen sauren Elektrolyten gewonnen werden. Eine indirekte Methode zur Herstellung von Wasserstoffbronzen mit Schichtgittern ist die Dehydratisierung von Oxoniumverbindungen  $(H_3O^+)_x(H_2O)_y[Z]^{x-}$ , die auf einfache Weise über Ionenaustausch mit Säuren aus den entsprechenden hydratisierten Alkalimetallverbindungen zugänglich sind (Abb. 13).

Von den Wirtgittern mit Raumnetzstruktur wurde Wolfram(vi)-oxid, das in einem verzerrten  $ReO_3$ -Gitter kristallisiert, genauer untersucht. Bei der Reduktion von  $WO_3$  mit  $Zn/HCl$  bildet sich  $H_xWO_3$  unter Farbänderung von schwach gelb nach tiefblau. Folgende nichtstöchiometrische Phasengebiete konnten charakterisiert werden: tetragonal  $0.15 < x < 0.23$ ; tetragonal  $0.33 < x < 0.5$ ; kubisch  $0.5 < x < 0.6$ <sup>[7,129]</sup>. Entsprechende Potentialstufen finden sich in Potential/Ladungstransfer-Kurven für die Reduktion von  $WO_3$  in  $H_2SO_4$ ; die obere Phasengrenze bei kathodischer Reduktion liegt bei  $x=0.6$ . Die Reaktionsenthalpien für die Bildung aus  $H_{2(g)}$  und  $WO_{3(l)}$  bei 298 K beträgt für  $H_{0.18}WO_3$   $-4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für  $H_{0.35}WO_3$   $-9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[130]</sup>. In der kubischen Phase sind die Wasserstoffatome durch OH-Bindungen mit dem Wirtgitter verknüpft<sup>[131]</sup>.

Das strukturell verwandte kubische  $ReO_3$  hat metallische Leitfähigkeit und kann durch Reduktion in Ethanol oder partielle Disproportionierung in Wasser in die goldfarbene orthorhombische Wasserstoffbronze  $H_{0.15}ReO_3$  umgewandelt werden<sup>[132]</sup>. Die kathodische Reduktion von  $ReO_3$  in

$\text{H}_2\text{SO}_4$  verläuft reversibel mit einer oberen Phasengrenze von  $x=0.8$ ; die Existenz von Zwischenphasen folgt aus dem Auftreten mehrerer Potentialstufen bei der galvanostatischen Reduktion<sup>[115]</sup>.  $\text{BaRuO}_3$  kristallisiert ebenfalls in einem dem Perovskittyp verwandten Gitter und nimmt bei Raumtemperatur gasförmigen Wasserstoff unter Bildung von  $\text{H}_{0.3}\text{BaRuO}_3$  auf<sup>[133]</sup>; bei der (reversiblen) kathodischen Reduktion der ternären Phase in  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  beträgt die obere Grenze der Zusammensetzung  $\text{H}_{0.4}\text{BaRuO}_3$ <sup>[115]</sup>. Oxidwasserstoffbronzen, deren Wirtsgitter sich von dem dichteren Rutiltyp ableiten, sind – mit Ausnahme von  $\text{H}_x\text{VO}_2$  und  $\text{H}_x\text{MnO}_2$  – durch niedrige  $x$ -Werte gekennzeichnet (Tabelle 4). Wasserstoffbronzen von Metallchalkogeniden mit Raumnetzstrukturen sind bei Raumtemperatur meist wenig stabil;  $\text{H}_{0.2}\text{Ag}_{0.7}\text{Mo}_6\text{S}_8$  läßt sich durch kathodische Reduktion von  $\text{Ag}_{0.7}\text{Mo}_6\text{S}_8$  bei 230 K in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  gewinnen. Das Clusterhalogenid  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  reagiert mit gasförmigem Wasserstoff zu  $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$ ; die Wasserstoffatome befinden sich im Innern der  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder. Die Reaktion scheint jedoch irreversibel zu verlaufen<sup>[134]</sup>.

Unter den Wasserstoffbronzen mit Schichtstruktur wurde  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  am eingehendsten untersucht. Die Reduktion von  $\text{MoO}_3$ , z. B. mit  $\text{Zn}/\text{HCl}$ , ergibt dunkelblaue Bronzen. Vier Phasen wurden beschrieben: (I) blau, orthorhombisch  $0.23 \leq x \leq 0.4$ ; (II) blau, monoklin  $0.85 \leq x \leq 1.04$ ; (III) rot, monoklin  $1.55 \leq x \leq 1.72$ , (IV) oliv,  $x=2$ <sup>[126, 135]</sup>. Elektrochemische und röntgenographische Untersuchungen zeigen den starken Einfluß der Kinetik auf Reduktion und Oxidation<sup>[10, 115]</sup>. Bei galvanostatischer Reduktion von  $\text{MoO}_3$ -Elektroden in  $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$  wird für I eine Phasenbreite entsprechend  $0.25 \leq x \leq 0.5$  gefunden; im Gebiet  $0.5 \leq x \leq 1.67$  weichen die Potentialwerte auch bei geringen Stromdichten stark vom Gleichgewichtspotential ab, wobei sich Mischphasen aus I, II und III bilden. Die reinen Phasen III ( $1.59 \leq x \leq 1.67$ ) und II ( $0.94 \leq x \leq 1.01$ ) treten jedoch bei der Rückoxidation auf (Abb. 25). Die vollständige Oxidation

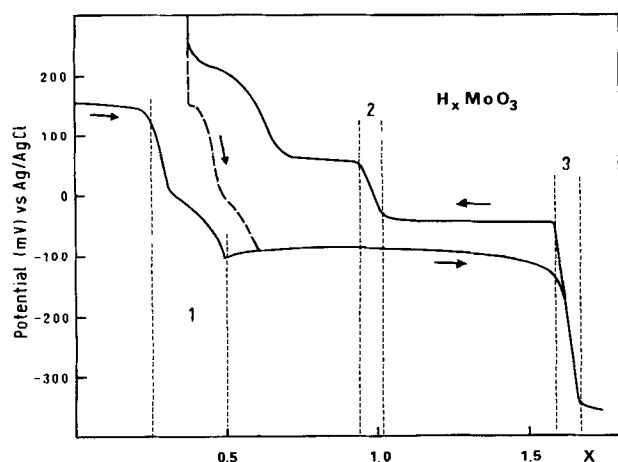


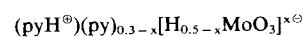
Abb. 25. Bildung von  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  durch kathodische Reduktion von  $\text{MoO}_3$  in  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ : Potential/Ladungstransfer-Kurve und Phasendiagramm bei Reduktion und Rückoxidation.

von I ist kinetisch gehemmt. Die beschriebene Hysterese verläuft im Bereich  $0.4 < x \leq 1.67$  völlig reversibel; dieses Phänomen scheint strukturelle Gründe zu haben.  $\text{H}_{2.0}\text{MoO}_3$ , eine Linienphase, kann durch kathodische Reduktion in konzentrierten sauren Elektrolyten erhalten werden. In Gegenwart von Metall-Ionen entstehen gemischte Metallkat-

ion/Wasserstoff-Bronzen<sup>[10]</sup> (Abb. 23). Die Bildungsenthalpie der vier Wasserstoffbronzen konnte durch Lösungskalorimetrie ermittelt werden; die Werte (für die Bildung aus  $\text{H}_{2(\text{g})}$  und  $\text{MoO}_{3(\text{f})}$  bei 300 K) bewegen sich zwischen  $-18.2$  und  $-83.9\text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[136]</sup>.

Nach Untersuchungen der elastischen und inelastischen Neutronenbeugung an  $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$  ist der Wasserstoff als OH an Brückensauerstoffatome in der  $\text{MoO}_3$ -Schicht gebunden, während die Spektren der inelastischen Neutronenbeugung an  $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_{1.86}\text{MoO}_3$  und  $\text{H}_{2.0}\text{MoO}_3$  mit  $\text{OH}_2$ -Gruppen vereinbar sind<sup>[137, 138]</sup>.

$\text{H}_x\text{MoO}_3$  reagiert als Brønsted-Säure mit Lewis-Basen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , organischen Aminen etc.), wobei Einlagerungsverbindungen mit partiell protonierten Basen entstehen, z. B. die Pyridiniumverbindung von  $\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$ <sup>[10, 108]</sup>:



Die Neutralisation mit wäßrigen Metallhydroxiden führt in reversibler Reaktion zu hydratisierten Phasen [Gl. (32), Abb. 13]<sup>[10, 86]</sup>. Grundsätzlich ähnlich reagieren die Wasserstoffbronzen  $\text{H}_x\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ,  $\text{H}_x\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\epsilon\text{-H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[108, 113, 115]</sup>.

Wasserstoffbronzen von Schichtchalkogeniden  $\text{H}_x\text{MX}_2$  können entweder durch kathodische Reduktion der binären Chalkogenide in wäßrigen oder nichtwäßrigen Lösungen starker Säuren [Gl. (29)]<sup>[12, 30, 139]</sup> oder durch Dehydratisierung der Oxoniumverbindungen  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{MX}_2]^{x-}$ <sup>[86]</sup> erhalten werden. Ähnlich wie Oxidwasserstoffbronzen mit Schichtstruktur reagieren sie mit Lewis-Basen<sup>[85]</sup> und können gemischte Metallkation/Wasserstoff-Bronzen bilden.

Durch Neutronenbeugung und -streuung konnten charakteristische Unterschiede für die Wasserstoffposition und -bindung in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie des Übergangsmetallkations im Wirtsgitter nachgewiesen werden. In Wasserstoffbronzen von  $2\text{H-TaS}_2$  und  $2\text{H-NbS}_2$  mit trigonal-prismatischer Umgebung für Nb und Ta befinden sich die H-Atome auf trigonal-prismatischen Lagen innerhalb der Wirtsgitterschicht in einer Wasserstoff/Metall-Vierzentrenbindung (Abb. 26)<sup>[30]</sup>. Im Gegensatz dazu sind die H-Atome der Wasserstoffbronzen, die sich von  $1\text{Tr-TaS}_2$  und  $\text{TiS}_2$  mit oktaedrischen Positionen für Ta bzw. Ti ableiten, in der Nähe der van-der-Waals-Lücke annähernd auf der Höhe der Schwefellagen<sup>[12]</sup>.

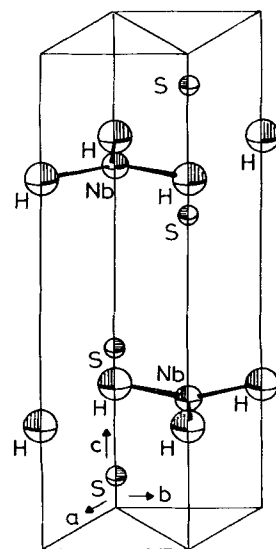
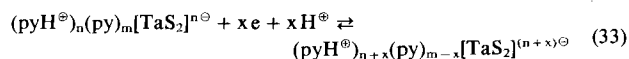


Abb. 26. Hexagonale Einheitszelle von  $\text{H}_{0.8}\text{NbS}_2$ . Jedes Wasserstoffatom ist an drei Niobatome in benachbarten Einheitszellen gebunden [30].

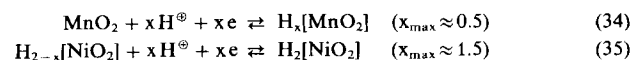
$\text{H}_{0.3}\text{CrS}_2$  und  $\text{H}_{0.3}\text{MoS}_2$  (verzerrtes  $\text{MoS}_2$ -Gitter) sind Beispiele für metastabile Phasen, die nur aus den ternären Alkalimetallsulfiden  $\text{A}_x\text{MS}_2$  über Hydratation und Ionenaustausch mit Säuren erhalten werden können<sup>[17, 89]</sup>. Reversibler Elektronen/Protonen-Transfer in begrenzten Bereichen, der mit partieller Protonierung und Deprotonierung von Gastkationen verbunden ist, tritt bei der Oxidation und Reduktion von Lewis-Base-Einlagerungsverbindungen auf<sup>[25, 91]</sup>, z. B.:



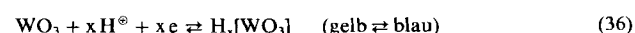
Diese Systeme können ähnlich wie die Oxoniumverbindungen als solvatisierte Wasserstoffbronzen aufgefaßt werden.

Bei quantitativen Angaben zur Beweglichkeit von H in Wasserstoffbronzen bestehen Unstimmigkeiten in der Literatur. Aus  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen an polykristallinem  $\text{H}_x\text{WO}_3$  ( $x < 0.5$ ) wurde bei 300 K eine Diffusionskonstante  $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie  $E_a = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Wasserstoff ermittelt; schnelle Diffusion wurde noch bei 80 K festgestellt<sup>[140]</sup>. Spätere  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen an Einkristallen ergaben jedoch  $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $E_a = 14\text{--}19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; diese Werte sind besser in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen<sup>[131, 141–143]</sup>. Die niedrigeren Diffusionskoeffizienten konnten durch inelastische Neutronenbeugung bestätigt werden<sup>[131]</sup>. Vergleichbare Werte wurden über elektrochemische Messungen für  $\text{H}_x\text{NiO}_2$  erhalten ( $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[144]</sup>. Die Aktivierungsenergie für H-Transport in  $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$  beträgt nach NMR-Messungen  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[145]</sup>. Zum Verständnis der Wasserstoffbeweglichkeiten und zum Vergleich mit Metall/Wasserstoff-Phasen sind weitere Daten dringend erforderlich.

Wasserstoffbronzen interessieren anwendungstechnisch unter mehreren Aspekten: reversible Elektrodenmaterialien, elektrochrome Systeme für passive Anzeigeverfahren, heterogene Katalyse und Elektrokatalyse (Brennstoffzellen, Wasserphotolyse durch Sonnenlicht) etc. Einige Systeme werden bereits seit langer Zeit angewendet, z. B. Mangandioxid und Nickelhydroxide als Elektrodenmaterialien in galvanischen Primär- und Sekundärzellen. In einem vereinfachten Modell können die Lade- und Entladevorgänge (im topotaktischen Bereich) durch die Gleichungen (34) und (35) beschrieben werden<sup>[127, 128, 146, 147]</sup>. Die reversible Deprotonierung von eingelagerten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen mag in hydratisierten Nickelhydroxiden zusätzlich eine Rolle spielen.



Elektronen/Protonen-Transfer-Prozesse, die in Abhängigkeit vom Redoxzustand der Wirtsgittermatrix mit intensiven Farbänderungen verbunden sind, wurden wegen der Anwendungsmöglichkeit bei passiven Anzeigeverfahren eingehend untersucht<sup>[148]</sup>. Das am weitesten entwickelte System scheint gegenwärtig  $\text{H}^+/\text{WO}_3$  zu sein, das sich bei Farb/Bleich-Zyklen unter Bildung von Wasserstoffbronzen von schwach gelb nach dunkelblau verändert:



Die katalytische Aktivität von  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  wurde erstmals bei der Reduktion von NO durch  $\text{H}_2$  nachgewiesen<sup>[126]</sup>.  $\text{H}_x\text{MoS}_2$

ist möglicherweise bei der Hydrodesulfurierung mit aktivierten  $\text{MoS}_2$ -Katalysatoren beteiligt. Über Untersuchungen des „Hydrogen spillover“-Effekts an Metall/Metalloxid-Systemen wurde mehrfach berichtet<sup>[149]</sup>. Es ist wahrscheinlich, daß topotaktische Elektronen/Protonen-Transfer-Prozesse neben den Grenzflächenreaktionen bei vielen heterogen-katalytischen und elektrokatalytischen Prozessen an elektronisch leitenden Übergangsmetallverbindungen eine wichtige Rolle spielen. Dies gilt auch für verwandte Prozesse, z. B. Korrosion und Reduktion von Metalloxiden mit  $\text{H}_2$ ; in ähnlicher Weise können die physikalischen Eigenschaften von leitenden Festkörpern durch geringe Mengen Wasserstoff im Gitter stark verändert werden. Diese Gesichtspunkte sind bisher nicht angemessen berücksichtigt worden; ein Grund dafür ist die Tatsache, daß Wasserstoffkonzentrationen und Phasenbreiten sehr klein sein können und konventionelle Bestimmungsmethoden deshalb versagen.

Ein typisches Beispiel für den wichtigen Einfluß geringer Wasserstoffmengen bieten die  $\text{PbO}_2$ -Elektroden im Bleiakкумулятор; die im Anfangsbereich der Entladung zu beobachtende hohe Stromdichte geht auf die Bildung der Wasserstoffbronze  $\text{H}_x\text{PbO}_2$  zurück, d. h. auf einen schnellen Elektronen/Protonen-Transfer in der festen Phase [Gl. (37)]<sup>[151]</sup>;  $x$  entspricht etwa 0.02:



Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß Bildung, Reaktivität und Eigenschaften der Wasserstoffbronzen ein bisher nur begrenzt bearbeitetes, entwicklungsfähiges Gebiet ist, dessen Grundlagenaspekte und anwendungstechnische Konsequenzen weitere Aufmerksamkeit verdienen.

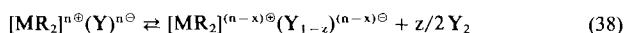
## 7. Molekülgitter

Als Festkörper mit Molekülgitterstrukturen sollen hier Verbindungen betrachtet werden, die aus diskreten neutralen oder ionischen Molekülen mit kleinem oder mittlerem Molekulargewicht aufgebaut sind. Diese Festkörper sind gewöhnlich durch geringe elektronische Leitfähigkeit und durch niedrige Gitterenergien gekennzeichnet, die in der Regel topotaktische Redoxprozesse ausschließen. Ausnahmen sollten unter folgenden Voraussetzungen erwartet werden<sup>[155]</sup>: a) starke intermolekulare Elektronendelokalisierung, z. B. durch Charge-Transfer oder Metall-d-Orbital-Wechselwirkung<sup>[156, 157]</sup>, b) geringe Größe der Gast-Ionen, d. h. geringe Störung der Struktur des Wirtsgitters, c) geeignete intrakristalline Diffusionswege für Gast-Ionen mit geringer Aktivierungsenergie. Damit ist Elektronen/Protonen-Transfer der wahrscheinlichste Reaktionstyp in Molekülgittern, obwohl auch die Einlagerung größerer Gastspezies beobachtet wurde.

Sauerstoffspeichernde feste Metallchelate sind wahrscheinlich die ersten Systeme, die genauer untersucht wurden. [2,2'-Ethylenbis(nitrilomethylidin)diphenolato]cobalt(II) und dessen substituierte Derivate bilden rotbraune Kristalle, die sich an Luft unter reversibler Aufnahme von molekularem Sauerstoff schwarz färben<sup>[158–160]</sup>; in Abhängigkeit von den Liganden beträgt das Cobalt/ $\text{O}_2$ -Verhältnis 2:1 oder 1:1. Durch die Art der Stapelung der planaren Chelatmoleküle stehen in einer Gitterrichtung weite leere Kanäle für die Aufnahme und Diffusion von Sauerstoff zur Verfügung.

gung. Cobalt(II) wird bei der O<sub>2</sub>-Aufnahme oxidiert; die genaue Oxidationszahl ist jedoch bisher nicht bekannt. Die Cobaltchelate wurden zur Erzeugung von reinem Sauerstoff aus Luft für Schweißzwecke verwendet.

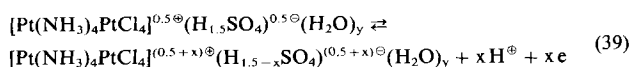
Viele weitere planare Metallchelate sind bekannt, die ähnliche Strukturen mit Kolumnarstapelung der Komplexeinheiten aufweisen; die elektronische Leitfähigkeit parallel zu den Komplexketten nimmt bei partieller Oxidation der Metall-Ionen aufgrund der Wechselwirkung zwischen unvollständig besetzten d-Orbitalen (eindimensionale Metalle und Halbleiter) erheblich zu. Bis(benzildioximato)-Komplexe von Nickel(II) und Palladium(II) können durch Halogene (Y = Br, I) zu tetragonalen Kolumnarverbindungen [MR<sub>2</sub>]Y mit Metall/Metall-Bindung oxidiert werden; die Halogene befinden sich in Gitterkanälen parallel zu den Komplexketten und liegen wahrscheinlich als Br<sup>-</sup>- bzw. I<sup>-</sup>-Anionen vor. Die Entfernung eines Teils der Halogenatome ist unter Erhaltung der tetragonalen Struktur in einem breiten Phasenbereich für die Bromverbindungen möglich [Gl. (38),



$z_{\text{max}} = 0.8$ ]. Dynamische Redoxgleichgewichte, z. B.  $\text{Y}_2 + \text{Y}^- \rightleftharpoons \text{Y}_3^-$ , werden für die Gitteranionen angenommen<sup>[161]</sup>. Ähnlichen Reaktionen sollten partiell oxidierte Phthalocyanine zugänglich sein<sup>[162]</sup>. Phthalocyanine und verwandte Metallkomplexe zeigen erhebliche elektrokatalytische Aktivität für die O<sub>2</sub>-Reduktion (Brennstoffzellen)<sup>[163]</sup>, die möglicherweise mit topotaktischen Redoxprozessen verknüpft ist.

An Einkristallen des partiell oxidierten Platinkomplexsalzes  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_{2.3}$ , das Kolumnarstruktur hat und sich wie ein eindimensionaler metallischer Leiter verhält, konnte im elektrischen Feld die Wanderung neuer Phasen von der Anode zur Kathode beobachtet werden. Röntgenographische und Elektronenmikrosonde-Untersuchungen lassen auf Wanderung und Entladung von Br<sup>-</sup> zu Br<sub>2</sub> an der Anode schließen, die mit einer Reduktion des Metalls verbunden ist<sup>[164]</sup>. Protonenaufnahme und Metallreduktion wurden an  $\text{K}_{1.46}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_x$ -Einkristallen unter ähnlichen Bedingungen festgestellt. Galvanische Festkörperzellen mit Elektroden aus den genannten Verbindungen und Gelatine/HCl-Elektrolyten ergaben Zellspannungen von 0.33–0.5 V<sup>[165]</sup>. Genauere Angaben über Änderungen der Struktur wurden nicht gemacht.

Topotaktische Elektronen/Protonen-Transfer-Reaktionen von Tantalcluster-halogeniden und Amminchloroplatin-Komplexen wurden vor kurzem untersucht<sup>[155]</sup>. Die anodische Oxidation von Elektroden des grünen Magnus-Salzes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft in einem Zweiphasengebiet. Die Struktur des tetragonalen Reaktionsprodukts kann durch Ketten aus partiell oxidierten PtX<sub>4</sub>-Einheiten mit Pt/Pt-Bindung beschrieben werden, zwischen denen sich hydratisierte HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen befinden (Abb. 27). Die Verbindung weist einen nichtstöchiometrischen Phasenbereich mit Elektronen/Protonen-Transfer auf [Gl. (39),  $0 \leq x \leq 0.1$ ]. Strukturell verwandte Phasen können mit anderen Anionen, z. B.



BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, in entsprechenden Elektrolyten erhalten werden; das isomere Peyrones-Chlorid *cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reagiert analog.

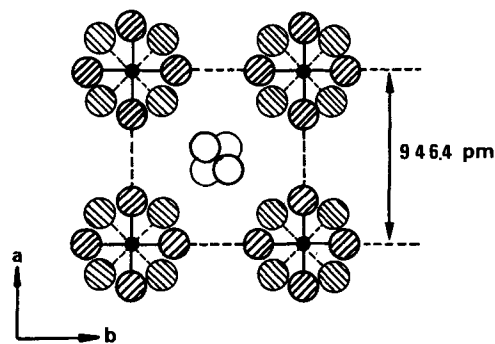


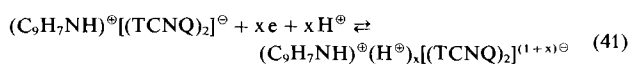
Abb. 27. Strukturmodell des tetragonalen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4]^{0.5+}(\text{H}_{1.5}\text{SO}_4)^{0.5-}(\text{H}_2\text{O})_y$  mit Ketten aus partiell oxidierten PtX<sub>4</sub>-Einheiten und hydratisierten Anionen zwischen den Ketten (Wassermoleküle nicht eingezeichnet). ● = Pt, ○ = O, ⊗ = Cl, ⊙ = NH<sub>3</sub>.

Das Metallclusterhalogenid Ta<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> geht ebenfalls topotaktische Redoxreaktionen im festen Zustand bei anodischer Oxidation und kathodischer Reduktion ein [Gl. (40),



$0 \leq x \leq 1.5$ ]. Der zugängliche Bereich für die Änderung der Oxidationszahl von Ta entspricht +2.33 bis +2.58; die Protonen werden über das Wasserstoffbrückensystem transportiert, das die Clustereinheiten verbindet. Nb<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>·8H<sub>2</sub>O kann auf ähnliche Weise oxidiert werden; die kathodische Reduktion ist jedoch kinetisch gehemmt<sup>[155]</sup>.

Die Untersuchung *organischer Molekülgitter* mit elektronischer Leitfähigkeit hat sich in den letzten Jahren hauptsächlich auf Charge-Transfer-Komplexe mit Kolumnarstrukturen konzentriert, die sich wie eindimensionale Leiter verhalten, z. B. Tetracyanchinodimethan (TCNQ)/Tetrathiofulvalen<sup>[157,166]</sup>. Komplexe dieser Art wurden als Kathoden in reversiblen galvanischen Zellen benutzt; strukturelle Daten sind nicht bekannt<sup>[166,167]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß Wasser die Elektrodenprozesse stark beeinflusst. Vor kurzem wurde am Beispiel des Chinolinium-tetracyanchinodimethans gezeigt, daß in derartigen Festkörpern reversible Elektronen/Protonen-Transfer-Reaktionen ablaufen können [Gl. (41)]<sup>[155]</sup>.



Halbleitende organische Festkörper mit ausgedehnten π-Bindungssystemen, z. B. Farbstoffe und Salze aromatischer Radikationen, wurden auf ihre Eignung als elektrochrome Anzeigesysteme untersucht<sup>[168]</sup>. Über die Reaktionsmechanismen liegen kaum Angaben vor; da die meisten dieser Systeme jedoch in homogener Lösung Elektronen/Protonen-Transfer-Reaktionen zugänglich sind<sup>[169]</sup>, ist anzunehmen, daß dies auch für den festen Zustand gilt. Die elektronische Leitfähigkeit kristalliner Polyacetylene steigt bei topotaktischer Dotierung durch Oxidantien erheblich an<sup>[166,170]</sup>.

Es ist schon länger bekannt, daß biologische Systeme auf molekularer Ebene einen topologischen Ordnungsgrad besitzen, der wesentlich größer ist als ursprünglich angenommen wurde. Bestimmte Vorgänge in lebenden Zellen, z. B. bei der Energiespeicherung und -übertragung, erfordern raschen Elektronen/Protonen-Transport über erhebliche Entfernun-



gen, der nur in hochgeordneten Bereichen möglich ist; Prozesse dieser Art können ebenfalls als reversible topotaktische Redoxreaktionen aufgefaßt werden.

## 8. Ionentransport und Moleküldynamik

Das Interesse an schnellen Transportprozessen von Kationen und Anionen in Festkörpern bei niedrigen Temperaturen hat sich in den letzten zehn Jahren im wesentlichen auf Elektrolyte mit Nichteitereigenschaften bezogen<sup>[171]</sup>. Ansätze zu systematischen experimentellen und theoretischen Arbeiten<sup>[172]</sup> über Elektronen/Ionenleiter sind jüngeren Datums und hängen mit dem Nachweis des schnellen Ionentransports in Einlagerungsverbindungen von Alkalimetallen (Li, Na, K)<sup>[19,34]</sup> und Übergangsmetallen (Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Zn etc.) zusammen<sup>[10,173]</sup>. NMR-Spektroskopie und elektrochemische Verfahren wurden zur Bestimmung der chemischen Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergien herangezogen<sup>[28,175]</sup>. Die Aktivierungsenergien von Alkalimetall-Ionen in Schichtchalkogeniden  $A_xMX_2$  werden von der Stöchiometrie, der Lagegeometrie des Kations  $A^+$  und den Bindungsverhältnissen im Wirtsgitter bestimmt<sup>[19]</sup>. Abweichungen von der idealen Stöchiometrie des Wirtsgitters können die Ionenbeweglichkeit erheblich beeinflussen<sup>[33-35]</sup>. Die Existenz geordneter Domänenstrukturen konnte vor kurzem durch Einkristalluntersuchungen an  $Na_xTiS_2$ <sup>[32]</sup> bewiesen werden und trifft wahrscheinlich auch für  $Li_xTiS_2$  zu<sup>[82,83]</sup>. Chemische Diffusionskoeffizienten von  $10^{-6}$  bis  $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  wurden an  $Li_xTiS_2$  und  $Na_xTiS_2$  mit der elektrochemischen Pulstechnik gemessen<sup>[33]</sup>. Beugungsuntersuchungen und elektronenmikroskopische Untersuchungen an  $Cu_xTaS_2$  und  $Cu_xNbS_2$  ergaben, daß bei den Gast-Ionen Ordnungs/Unordnungs-Umwandlungen stattfinden, die vom Cu-Gehalt abhängen; oberhalb von  $\approx 330 \text{ K}$  verhalten sich die Kupfer-Ionen wie eine zweidimensionale Flüssigkeit<sup>[81]</sup>. Chemische Diffusionskoeffizienten wurden im nichtstöchiometrischen Bereich von  $Cu_xMo_6S_8$  mit elektrochemischen Methoden bestimmt<sup>[44]</sup>.

Wichtige Strukturinformationen können durch die Untersuchung der temperaturabhängigen Dynamik molekularer Gastspezies durch NMR-Spektroskopie und Messungen der inelastischen Neutronenbeugung erhalten werden. Anisotrope Beweglichkeit der Gastmoleküle ist bei den  $NH_3$ -Schichteinlagerungsverbindungen  $TiS_2(NH_3)$  und  $TaS_2(NH_3)$  zu beobachten (vgl. Abschnitt 4.1, Abb. 20). Die Geschwindigkeit der molekularen Diffusion und Reorientierung ist oberhalb  $160 \text{ K}$  größer als  $10^5 \text{ s}^{-1}$ ; die Rotation von  $NH_3$  um die  $C_3$ -Achse erfolgt bis zu  $\approx 5 \text{ K}$  mit einer Geschwindigkeit von  $\approx 10^8 \text{ s}^{-1}$ <sup>[95]</sup>. Aus Messungen der inelastischen Neutronenbeugung ließ sich die Aktivierungsenergie für die Translationsbewegung zu  $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmen<sup>[176]</sup>. Ein Domänenmodell wurde für die  $NH_3$ -Diffusion in Schichtchalkogeniden vorgeschlagen<sup>[174]</sup>.

Extrem anisotrope Beweglichkeit von Wassermolekülen bei  $300 \text{ K}$  in Einfachschichthydraten  $A_x^+(H_2O)_y[MX_2]^{x-}$  ( $A$  = Alkalimetall,  $M$  = Nb, Ta) wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen nachgewiesen<sup>[177]</sup>. Die Spektren zeigen das für ein isoliertes Zweispinsystem berechnete Signal, das auf zweidimensionale Diffusion der Wassermoleküle im Schichtzwischenraum ohne Aktivierung der Rotation um die  $C_2$ -Achse von  $H_2O$  zurückzuführen ist (Abb. 28). Diese anisotrope Bewegung ist eine Folge der elektrostatischen Wechsel-

wirkung der negativ geladenen  $[MX_2]^{x-}$ -Schichten mit den positiv polarisierten Wasserstoffatomen von  $H_2O$ ; die negativen Dipolenden des Wassers sind mit den  $A^+$ -Ionen in den Elektrolytschichten durch Kation/Dipol-Wechselwirkung verbunden. Oberhalb von  $370\text{--}420 \text{ K}$  tritt ein Einfachlinienspektrum auf, das die Aktivierung der Rotation um die  $C_2$ -Achse anzeigt; der Übergang zum starren Gitter bei tiefen Temperaturen hängt von der Hydratationsenergie der Kationen ab. pH-abhängige Strukturänderungen in den zweidimensionalen Elektrolytschichten der hydratisierten Chalkogenide lassen sich ebenfalls durch NMR-Untersuchungen beobachten<sup>[112]</sup>.

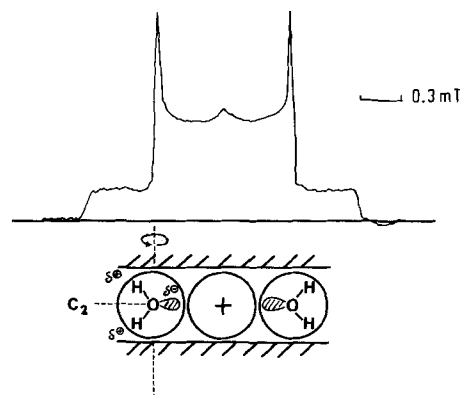


Abb. 28.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $K_{0.5}(H_2O)_{0.5}[NbS_2]^{0.5-}$  (integriertes Signal) bei  $290 \text{ K}$ ; darunter Schema der Lage der  $H_2O$ -Moleküle im Schichtzwischenraum.

( $^1\text{H}$ )-Spingitter-Relaxationszeitmessungen an  $TaS_2(py)_{0.5}$  ergaben, daß die Pyridinmoleküle bis  $300 \text{ K}$  ein starres Gitter mit geringer Beweglichkeit bilden<sup>[178]</sup>. Die Rotation der Methylgruppe in Methylpyridin-Einlagerungsverbindungen von  $TaS_2$  konnte mit NMR-Methoden bis zu tiefen Temperaturen beobachtet werden<sup>[179]</sup>.

## 9. Physikalische Eigenschaften

Die Beziehungen zwischen Strukturdimensionalität und Zusammensetzung fester Verbindungen und den entsprechenden physikalischen Eigenschaften sind ein aktuelles Forschungsgebiet der Festkörperwissenschaften. Ausführliche Untersuchungen wurden insbesondere den Anisotropieerscheinungen quasi-eindimensionaler und -zweidimensionaler Systeme gewidmet<sup>[22,166]</sup>. Ein interessanter Aspekt, der eine große Zahl von Arbeiten motiviert hat, ist die Möglichkeit der systematischen Änderung physikalischer Eigenschaften von Festkörpern über topotaktische Redoxreaktionen unter Erhaltung der ursprünglichen Wirtsgitterstruktur.

Unter den Einlagerungsverbindungen von Wirtsgittern mit zweidimensionaler Struktur wurden die des Graphits hinsichtlich der Transporteigenschaften, der elektronischen Struktur, des optischen Verhaltens und der Gitterdynamik auf breiter Basis untersucht<sup>[69,70]</sup>. Besonders starke Erhöhung der Leitfähigkeit  $\sigma_a$  parallel zu den Schichten konnte bei Einlagerung von Acceptor-gastmolekülen beobachtet werden. Für  $C_{16}AsF_5$  übertrifft  $\sigma_a = 6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  die Leitfähigkeit von metallischem Kupfer, wobei die starke Anisotropie durch  $\sigma_a/\sigma_c = 10^6$  gekennzeichnet ist<sup>[180]</sup>.

Ausgeprägte Anisotropie ist auch bei den Schichtchalkogeniden zu finden. In Abhängigkeit von der Art der Gastspe-

zies können sich die physikalischen Eigenschaften erheblich ändern. Die Einlagerung von organischen und anorganischen Kationen in supraleitende Tantalchalkogenide führt zu einer Erhöhung der kritischen Temperaturen  $T_c$  der Phasenumwandlung Normalleitung/Supraleitung<sup>[22,23]</sup>. Die solvatisierten Alkalimetalltantaldisulfide  $A_x^+(solv)_y[TaS_2]^{x-}$  konnten als supraleitende Polyelektrolyte charakterisiert werden<sup>[181]</sup>. Die Erhöhung von  $T_c$  wurde mit der Eliminierung von Instabilitäten der Fermi-Oberfläche („charge density waves“<sup>[182]</sup>) bei der Einlagerung gedeutet. Einlagerungsverbindungen von Dichalkogeniden sind Typ-II-Supraleiter und zeigen anisotrope Werte für kritische Felder und Ströme; unter den bekannten Supraleitern haben sie die höchste Anisotropie. Messungen der magnetischen Eigenschaften und der Normalleitfähigkeit ergaben ebenfalls ausgeprägte Anisotropiephänomene. Die Lokalisierung der d-Elektronen in Alkalimetalleinlagerungsverbindungen  $A_xMS_2$  nimmt in der Reihe  $M = Ti, V, Cr$  zu<sup>[183]</sup>. Der Ladungstransfer auf die Wirtsgitterschichten in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Gastspezies wurde mit optischen Methoden und durch ESCA-Messungen untersucht<sup>[22,83]</sup>.

Über die Korrelation zwischen Zusammensetzung, Gitterparameteränderungen, elektrochemischem Potential und Phasenumwandlungstemperaturen der Supraleitung von elektrochemisch hergestellten  $Cu_xMo_6S_8$ -Phasen wurde vor kurzem berichtet (Abb. 29)<sup>[39,43]</sup>. Die strukturellen Änderun-

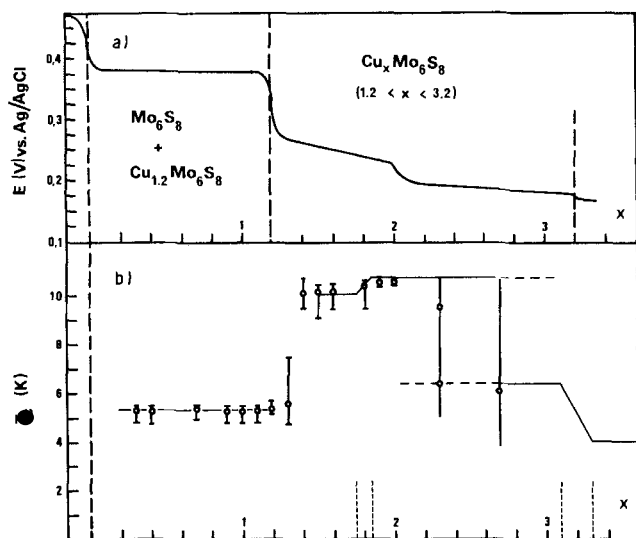


Abb. 29. Supraleitende  $Cu_xMo_6S_8$ -Phasen, hergestellt durch kathodische Reduktion und anodische Oxidation von  $Cu_2Mo_6S_8$ . a) Änderung des Potentials mit dem Cu-Gehalt  $x$ ; b) Abhängigkeit der kritischen Temperatur  $T_c$  für die Umwandlung von normal- in supraleitende Phasen vom Cu-Gehalt  $x$  [39].

gen und  $T_c$ -Werte stimmen gut mit den Eigenschaften thermisch hergestellter Proben überein<sup>[36,42]</sup>. Eine Erhöhung der kritischen Temperatur bis zu 7 K wurde bei der Einlagerung von  $K^+$  in die Gitterkanäle von  $Nb_3S_4$  gemessen<sup>[35]</sup>.

## 10. Anwendungstechnische Aspekte

Festkörper, die reversible topotaktische Redoxreaktionen eingehen können, sind in mehrfacher Hinsicht von technischem Interesse. Eine wichtige Anwendungsmöglichkeit sind reversible Kathoden für Sekundärbatterien mit hoher Ener-

gie, in denen sich ternäre Phasen mit Metallgastkationen bilden<sup>[34,46,63,67,184,185]</sup>. Es ist leicht einzusehen, daß topotaktische Elektrodenprozesse den Reaktionen überlegen sind, bei denen neue Phasen unter vollständiger struktureller Reorganisation entstehen. Wichtige Voraussetzungen für Kathodenmaterialien mit topotaktischer Reaktivität sind: a) hohe freie Reaktionsenergie, b) geringe Änderungen der freien Energie über den Zusammensetzungsbereich, c) geringe strukturelle Änderungen, d) hohe Beweglichkeit der Gast-Ionen im Festkörper, e) quantitative Reversibilität der Reaktion und f) hohe elektronische Leitfähigkeit. Die Entwicklungsarbeiten haben sich hauptsächlich auf Zellen mit Li-Anoden konzentriert<sup>[26]</sup>, und zwar wegen des geringen spezifischen Gewichts von Li, der hohen Beweglichkeit von  $Li^+$  in Wirtsgittern, der geringen strukturellen Änderungen bei der Einlagerung (kleiner Ionenradius) und der hohen Bildungsenthalpie ternärer Phasen mit Chalkogeniden und Oxiden von Übergangsmetallen in höheren Oxidationszuständen (Tabelle 5). Da bei Wirtsgittern mit ein- und zweidimensionalen Strukturen höhere Li-Gehalte erreicht werden können als bei Festkörpern mit Raumnetzgittern, sind vor

Tabelle 5. Berechnete Energiedichten von Li-Zellen mit reversiblen topotaktischen Kathodenreaktionen (organischer Elektrolyt).

Kathode	Energiedichte [Wh/kg]
$TiS_2$	481
$V_{0.75}Fe_{0.25}S_2$	510
$VSe_2$	246
$MoO_3$	542
$Cr_3O_8$	940
$MnO_2$	530

allem die ersteren von praktischem Interesse. Beispiele für Verbindungen, die genauer untersucht wurden, sind Schichtchalkogenide  $MX_2$ <sup>[34]</sup>, Phosphorsulfide  $MPX_3$ <sup>[104,105]</sup>, Übergangsmetalltrichalkogenide  $MX_3$ <sup>[120]</sup> und Oxide  $MoO_3$ <sup>[67]</sup>,  $V_2O_5$ <sup>[63]</sup>,  $Cr_3O_8$ <sup>[64]</sup>,  $MnO_2$ <sup>[109]</sup>,  $FeOCl$ <sup>[116,117]</sup>.

Eine größere Zahl von Arbeiten wurde der Entwicklung von Li/ $TiS_2$ -Zellen gewidmet, da  $TiS_2$  das leichteste und billigste Dichalkogenid ist. Die Reaktion  $Li + TiS_2 \rightleftharpoons Li_xTiS_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) hat eine hohe freie Bildungsenergie von 206 kJ mol<sup>-1</sup>; Gitterparameter und freie Energie ändern sich dabei nur wenig über den Zusammensetzungsbereich (Abb. 30). Die Verwendung von topotaktischen Photointercalations-elektroden zur Energiespeicherung wurde kürzlich vorgeschlagen<sup>[186]</sup>.

Die Benutzung von Wasserstoffbronzen und von organischen Festkörpern, die Elektronen/Protonen-Transfer eingehen, in passiven elektrochromen Anzeigesystemen wurde bereits in Abschnitt 6 und 7 erwähnt.

Graphit-Donor- und -Acceptor-Einlagerungsverbindungen wurden wegen ihrer katalytischen Aktivität für einen weiten Bereich von Molekülreaktionen vielfach untersucht:  $NH_3$ -Synthese, Reduktion, Oxidation, Halogenierung, Polymerisation und Veresterung organischer Verbindungen, Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[187]</sup>. Mit Co und Ni dotierte Schichtchalkogenide ( $MoS_2$ ,  $WS_2$ ) sind die bedeutendsten Hydrosulfurierungskatalysatoren in der Petrochemie; zur katalytischen Wirksamkeit soll die Einlagerung von Ni und Co beitragen. Bipyridyl bildet sich bei der Einlagerung von Pyridin in  $TaS_2$  und  $FeOCl$  selbst noch bei niedrigen Temperaturen von  $\approx 400$  K<sup>[25,91]</sup>. Topotaktische Elektronen/Protonen-

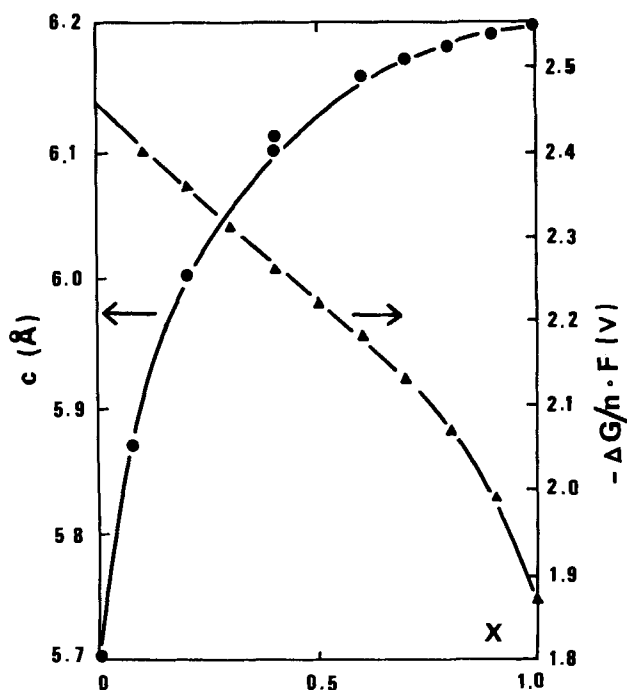


Abb. 30.  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ : Änderung der hexagonalen c-Achse und der partiellen molaren freien Bildungsenergie in Abhängigkeit von x [34].

Transfer-Reaktionen spielen wahrscheinlich in vielen heterogen-katalytischen und elektrokatalytischen Prozessen eine wichtige Rolle (Abschnitt 6).

Graphiteinlagerungsverbindungen, deren Leitfähigkeit die des Kupfers übertrifft, wurden bereits erwähnt, ebenso die signifikante Erhöhung der kritischen Übergangstemperaturen bei supraleitenden Schicht- und Raumnetzchalkogeniden durch Bildung von Einlagerungsverbindungen; diese Beispiele mögen zur Illustration möglicher zukünftiger Entwicklungen bei der Anwendung topotaktischer Redoxreaktionen durch Modifikation von Werkstoffeigenschaften genügen.

## 11. Ausblick

Die vorangehenden Ausführungen geben einen Überblick über ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, das in rascher Entwicklung begriffen ist. Die beeindruckende Vielfalt von Festkörperredoxreaktionen bei Raumtemperatur und die damit verknüpften Änderungen der physikalischen Eigenschaften sind ein weites und vielversprechendes Gebiet für zukünftige Untersuchungen. Obwohl ein grundsätzliches Reaktionskonzept existiert, das eine einheitliche Betrachtung ermöglicht, sind weitere systematische Arbeiten notwendig, um spezielle Fragen zu klären, z. B. das genaue Ausmaß der Änderungen der geometrischen und elektronischen Struktur im Verlauf topotaktischer Redoxreaktionen, den Einfluß von Gitterdefekten auf die Kinetik, die Temperaturabhängigkeit von Transporteigenschaften, Moleküldynamik und Ordnungszuständen der Gastspezies sowie thermodynamische Beziehungen und Grenzflächenphänomene. Das systematische „Schneidern“ neuer metastabiler Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften wird sicher auch in Zukunft eine Leitlinie der Arbeiten bleiben. Es ist weiterhin zu erwarten, daß sich in den nächsten Jahren neue Wege der prakti-

schen Anwendung von elektronen/ionenleitenden Festkörpern eröffnen werden.

Der Autor ist zahlreichen Mitarbeitern für die Unterstützung der hier zitierten eigenen Arbeiten zu Dank verpflichtet; dies gilt auch für die Zusammenarbeit mit einer Reihe von Kollegen, von denen Dr. J. O. Besenhard (Technische Universität München), Dr. A. Lerf (Institut für Tieftemperaturforschung Garching), Dr. C. Riekel (Institut Laue-Langevin Grenoble) und Dr. F. Sernetz (CERN Genf) hier genannt seien. Besonderer Dank gilt weiterhin Herrn K. Wagner für die unermüdliche experimentelle Mitarbeit. Professor Armin Weiss (Universität München), der den Autor vor langen Jahren von den Vorzügen der Festkörperchemie zu überzeugen vermochte, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt. Finanzielle Unterstützung wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Institut Laue-Langevin (Grenoble) gewährt.

Eingegangen am 4. Juli 1980 [A 342]

- [1] R. M. Barrer in L. Mandelcorn: Nonstoichiometric Compounds. Academic Press, New York 1964, S. 309.
- [2] W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven, Adv. Chem. Ser. 121 (1973).
- [3] R. F. Grim: Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York 1968; Ar. Weiss in A. Eglinton, M. T. J. Murphy: Organic Geochemistry. Springer, Berlin 1969, S. 737; B. K. Theng: The Chemistry of Clay-Organic Reactions. A. Hilger, London 1974.
- [4] Ar. Weiss, E. Michel, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 313 (1958); 306, 277 (1960).
- [5] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Z. Anorg. Allg. Chem. 158, 249 (1926); K. Fredenhagen, M. Suck, ibid. 178, 353 (1929).
- [6] W. Rüdorff, H. Sick, Angew. Chem. 71, 127 (1959).
- [7] O. Glemser, H. Sauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 252, 144 (1943); O. Glemser, Ch. Neumann, ibid. 265, 288 (1951).
- [8] a) R. Schöllhorn, A. Lerf, Z. Naturforsch. B 29, 804 (1974); b) R. Schöllhorn, H. Meyer, Mater. Res. Bull. 9, 1237 (1974); c) R. Schöllhorn, E. Sick, A. Lerf, ibid. 10, 1005 (1975).
- [9] R. Schöllhorn, W. Schmucker, Z. Naturforsch. B 30, 975 (1975).
- [10] R. Schöllhorn, R. Kuhlmann, J. O. Besenhard, Mater. Res. Bull. 11, 83 (1976).
- [11] R. Schöllhorn, M. Kümpers, J. O. Besenhard, Mater. Res. Bull. 12, 781 (1977).
- [12] R. Schöllhorn, Physica 99 B, 89 (1980).
- [13] J. R. Günter, H. R. Oswald, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 53, 249 (1975).
- [14] H. J. Keller: Chemistry and Physics of One-Dimensional Materials. Plenum Press, New York 1977.
- [15] C. F. van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers, D. K. G. De Boer, Physica 99 B, 166 (1980).
- [16] R. Schöllhorn, W. Schramm, D. Fenske, Angew. Chem. 92, 477 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 492 (1980).
- [17] R. Schöllhorn, R. Arndt, A. Kubny, J. Solid State Chem. 29, 259 (1979).
- [18] A. J. Jacobson, M. S. Whittingham, S. M. Rich, J. Electrochem. Soc. 126, 887 (1979).
- [18a] F. Lévy: Intercalated Layered Materials. D. Reidel, Dordrecht 1979.
- [19] J. Rouxel in [18a], S. 201; Physica 99 B, 3 (1980).
- [20] C. Haas, Solid State Commun. 26, 709 (1978); C. F. van Bruggen, C. Haas, G. A. Wiegers, J. Solid State Chem. 27, 9 (1979).
- [21] M. B. Dines, Mater. Res. Bull. 10, 287 (1975).
- [22] G. V. Subba Rao in [18a], S. 99.
- [23] F. R. Gamble, T. H. Geballe in N. B. Hannay: Treatise on Solid State Chemistry. Vol. 3. Plenum Press, New York 1976.
- [24] R. Schöllhorn, H. D. Zagefka, Angew. Chem. 89, 193 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 199 (1977).
- [25] R. Schöllhorn, H. D. Zagefka, T. Butz, A. Lerf, Mater. Res. Bull. 14, 369 (1979).
- [26] J. O. Besenhard, G. Eichinger, J. Electroanal. Chem. 68, 1 (1976); G. Eichinger, J. O. Besenhard, ibid. 72, 1 (1976).
- [27] M. Armand, Thèse, Inst. Nationale Polytechnique de Grenoble 1978.
- [28] G. J. Dudley, B. C. H. Steele, J. Solid State Chem. 31, 233 (1980).
- [29] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, J. Electrochem. Soc. 125, 1563 (1978).
- [30] C. Riekel, H. G. Reznik, R. Schöllhorn, C. J. Wright, J. Chem. Phys. 70, 5203 (1979).
- [31] C. Riekel, H. G. Reznik, R. Schöllhorn, J. Solid State Chem. 34, 253 (1980).
- [32] T. Hibma, Physica 99 B, 136 (1980).
- [33] D. A. Winn, J. M. Shemilt, B. C. H. Steele, Mater. Res. Bull. 11, 559 (1976).

- [34] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12, 41 (1978).
- [35] R. Schöllhorn, W. Schramm, *Z. Naturforsch. B* 34, 697 (1979).
- [36] K. Yvon, *Curr. Top. Mater. Sci.* 3, 54 (1978); Ø. Fischer, *Appl. Phys.* 16, 1 (1978).
- [37] R. Chevreil, M. Sergent, J. Prigent, *Mater. Res. Bull.* 9, 1487 (1974).
- [38] Ø. Fischer, R. Odermatt, G. Bongli, H. Jones, R. Chevreil, M. Sergent, *Phys. Lett.* 45A, 87 (1973).
- [39] R. Schöllhorn, M. Kümpers, A. Lerf, E. Umlauf, W. Schmidt, *Mater. Res. Bull.* 14, 1039 (1979).
- [40] M. Kümpers, Dissertation, Universität Münster 1980.
- [41] P. Dolscheid, W. Schramm, R. Schöllhorn, noch unveröffentlicht.
- [42] R. Flükiger, A. Junod, R. Baillif, P. Spitzli, A. Treyvaud, A. Paoli, H. Devantay, J. Muller, *Solid State Commun.* 23, 699 (1977); R. Flükiger, R. Baillif, J. Muller, *J. Less-Common Met.* 1980, im Druck.
- [43] M. Tovar, L. E. De Long, D. C. Johnston, M. B. Maple, *Solid State Commun.* 30, 551 (1979).
- [44] G. J. Dudley, K. Y. Cheung, B. C. H. Steele, *J. Solid State Chem.* 32, 259, 269 (1980).
- [45] H. J. Mathieu, H. Rickert, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 79, 315 (1972).
- [46] B. C. H. Steele in [171b], S. 47.
- [47] M. J. Sienko, *Adv. Chem. Ser.* 39, 224 (1963); J. B. Goodenough, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4, 1200 (1965); A. Ferretti, D. B. Rogers, J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 2007 (1965).
- [48] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* 364, 51 (1972).
- [49] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Crystallogr.* 17, 1568 (1964); A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, A. J. Jellinek, *ibid.* B24, 1614 (1968).
- [50] E. Amberger, K. Polborn, P. Grimm, M. Dietrich, B. Obst, *Solid State Commun.* 26, 943 (1978).
- [51] K. Klepp, H. Boller, *Abstracts Vth Int. Conf. Solid Compounds of the Transition Elements*, Stuttgart 1979, S. 66.
- [52] M. Vlasse, L. Fournès, *Mater. Res. Bull.* 11, 1527 (1976).
- [53] B. R. Conard, L. J. Norrby, H. F. Franzen, *Acta Crystallogr.* B25, 1729 (1969).
- [54] L. Fournès, M. Vlasse, M. Saux, *Mater. Res. Bull.* 12, 1 (1977).
- [55] I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki, *J. Solid State Chem.* 15, 246 (1975).
- [56] P. Hagenmüller in A. T. Trotterman-Dickenson: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, New York 1973, S. 541.
- [57] M. S. Whittingham in [171c], S. 367.
- [58] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *J. Chem. Phys.* 54, 414 (1971).
- [59] J. Gendell, R. M. Cotts, M. J. Sienko, *J. Chem. Phys.* 37, 220 (1962).
- [60] M. S. Whittingham in [171a], S. 429; A. V. Popov, Y. G. Metlin, Y. D. Tretyakov, *J. Solid State Chem.* 31, 23 (1980).
- [61] J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 2, 531 (1970).
- [62] J. Galy, J. Darriet, A. Casalot, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 1, 339 (1970).
- [63] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* 123, 315 (1976).
- [64] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.* 124, 968 (1977).
- [65] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, J. V. Waszak, *Mater. Res. Bull.* 13, 1395 (1978).
- [66] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, *J. Electrochem. Soc.* 126, 497 (1979).
- [67] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Power Sources* 1, 267 (1976).
- [68] P. Cignini, M. Icoi, S. Panero, G. Pistoia, C. Temperoni, *J. Electroanal. Chem.* 102, 333 (1979).
- [69] A. Hérold in [18a], S. 321; Franco American Conf. on Intercalation Compounds of Graphite, *Mater. Sci. Eng.* 31, 1-350 (1977).
- [70] *Proceedings of the Int. Conf. on Layered Materials and Intercalates*, Physica 99 B, 1-503 (1980); C. F. van Bruggen, C. Haas, H. W. Myron: *Layered Materials and Intercalates*, North Holland, Amsterdam 1980.
- [71] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18, 193 (1969).
- [72] F. Hulliger in F. Lévy: *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 5, D. Reidel, Dordrecht 1976.
- [73] W. Rüdorff, *Chimia* 19, 489 (1965).
- [74] Ar. Weiss, R. Ruthardt, *Z. Naturforsch. B* 24, 256 (1969); R. Ruthardt, Dissertation, Universität München 1969.
- [75] M. S. Whittingham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 328.
- [76] G. V. Subba Rao, J. C. Tsang, *Mater. Res. Bull.* 9, 921 (1974).
- [77] J. O. Besenhard, H. Meyer, R. Schöllhorn, *Z. Naturforsch. B* 31, 907 (1976).
- [78] R. Schöllhorn, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* 36, 229 (1974).
- [79] J. Bichon, M. Danot, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci. C* 276, 1283 (1973).
- [80] A. S. Nagelberg, W. L. Worrel, *J. Solid State Chem.* 29, 345 (1979).
- [81] R. de Ridder, D. van Dyck, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Ammelinckx, *Phys. Status Solidi A* 39, 383 (1977).
- [82] A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* 126, 608 (1979).
- [83] T. Butz, A. Vasquez, H. Saitovitch, R. Mühlberger, A. Lerf, *Physica* 99 B, 69 (1980).
- [84] D. W. Murphy, C. Cros, F. J. Di Salvo, J. V. Waszak, *Inorg. Chem.* 16, 3027 (1977).
- [85] A. Lerf, R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* 16, 2960 (1977).
- [86] R. Schöllhorn in M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1980, im Druck.
- [87] A. J. A. Boos-Albernik, R. J. Haange, G. A. Wiegers, *Abstr. Vth Int. Conf. Solid Compounds of the Transition Elements*, Uppsala 1976, S. 60.
- [88] H. A. Graf, A. Lerf, R. Schöllhorn, *J. Less-Common Met.* 55, 213 (1977).
- [89] R. Schöllhorn, M. Kümpers, D. Florin, *J. Less-Common Met.* 58, 55 (1978); M. Kümpers, R. Schöllhorn, *Z. Naturforsch. B* 35, 929 (1980).
- [90] R. Schöllhorn, W. Roer, K. Wagner, *Monatsh. Chem.* 110, 1147 (1979).
- [91] H. D. Zagefka, Dissertation, Universität Münster 1980.
- [92] Ar. Weiss, R. Ruthardt, *Z. Naturforsch. B* 28, 249 (1973).
- [93] R. Schöllhorn, E. Sick, Ar. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 28, 168 (1973).
- [94] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, *Science* 174, 493 (1971).
- [95] F. R. Gamble, B. G. Silbernagel, *J. Chem. Phys.* 63, 2544 (1975); B. G. Silbernagel, M. B. Dines, F. R. Gamble, L. A. Gebhard, M. S. Whittingham, *ibid.* 65, 1906 (1976).
- [96] J. Cousseau, L. Trichet, J. Rouxel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 872.
- [97] J. V. Acrivos, S. F. Mayer, T. H. Geballe: *Colloque Weyl III*, Springer, New York 1973, S. 341.
- [98] C. Riekel, D. Hohlwein, R. Schöllhorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 863.
- [99] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. Di Salvo, *J. Chem. Phys.* 55, 3525 (1971).
- [100] C. Riekel, R. Schöllhorn, *Mater. Res. Bull.* 11, 369 (1976); C. Riekel, C. O. Fischer, *J. Solid State Chem.* 29, 181 (1979).
- [101] M. B. Dines, *Science* 188, 1210 (1975); R. P. Clement, W. B. Davies, K. A. Ford, M. L. H. Green, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* 17, 2754 (1978).
- [102] R. Schöllhorn, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 28, 716 (1973).
- [103] R. Brec, J. Ritsma, G. Ouvrard, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci. C* 281, 531 (1975); *Inorg. Chem.* 16, 660 (1977).
- [104] A. Le Méhauté, G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* 12, 1191 (1977); R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* 18, 1814 (1979).
- [105] A. H. Thompson, M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* 12, 741 (1977).
- [106] A. Louisy, J. Ouvrard, D. M. Schleich, R. Brec, *Solid State Commun.* 1980, im Druck.
- [107] R. Schöllhorn in J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgesson, N. G. Vannerberg: *Reactivity of Solids*, Plenum Press, New York 1977, S. 719.
- [108] R. Schöllhorn, T. Schulte-Nölle, G. Steinhoff, *J. Less-Common Met.* 71, 71 (1980).
- [109] F. W. Dampier, *J. Electrochem. Soc.* 121, 656 (1974).
- [110] J. P. Gabano, Y. Jumel, J. P. Gomis, *Abstr. 144th Meet. Electrochem. Soc.*, Boston 1973, S. 134; A. N. Dey, *Br. Pat.* 1325055 (1973); *US-Pat.* 3808052 (1974).
- [111] M. S. Whittingham, M. B. Dines, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1387 (1977).
- [112] P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight, M. F. Pye, *Mater. Res. Bull.* 14, 1295 (1979).
- [113] R. Schöllhorn, F. Klein-Reesink, R. Reimold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 398.
- [114] J. Galy, D. Lavaud, A. Casalot, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* 2, 531 (1970).
- [115] B. Schlusche, K. Wagner, R. Schöllhorn, noch unveröffentlicht.
- [116] H. Meyer, A. Weiss, J. O. Besenhard, *Mater. Res. Bull.* 13, 913 (1978).
- [117] P. Palvadeau, L. Coic, J. Rouxel, J. Portier, *Mater. Res. Bull.* 13, 221 (1978).
- [118] F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, M. Takano, T. Takada, *J. Solid State Chem.* 7, 297 (1973).
- [119] Th. R. Halbert, J. Scanlon, *Mater. Res. Bull.* 14, 415 (1979).
- [120] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.* 123, 960 (1976).
- [121] H. Boller, *Monatsh. Chem.* 109, 975 (1978).
- [122] A. J. Jacobson, M. S. Whittingham, S. M. Rich, *J. Electrochem. Soc.* 126, 887 (1979).
- [123] A. Meerschaut, L. Guémas, R. Berger, J. Rouxel, *Acta Crystallogr. B* 35, 1747 (1979).
- [124] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, J. N. Carides, *J. Electrochem. Soc.* 124, 325 (1977).
- [125] A. Meerschaut, P. Palvadeau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* 20, 21 (1977).
- [126] O. Glemser, G. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 264, 17 (1951); O. Glemser, U. Hauschild, G. Lutz, *ibid.* 269, 93 (1952); O. Glemser, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 2A*, 221 (1955); O. Glemser, G. Lutz, H. Meyer, *ibid.* 285, 173 (1956).
- [127] J. Brénet, P. Malessan, A. Grund, *C. R. Acad. Sci.* 242, 111 (1956).
- [128] W. Feitknecht, H. R. Osswald, U. Feitknecht-Steinmann, *Helv. Chim. Acta* 43, 1947 (1960).
- [129] P. G. Dickens, R. J. Hurdich, *Nature* 215, 1266 (1967); in L. Eyring, M. O. Keefe: *The Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids*, North Holland, Amsterdam 1960, S. 555.
- [130] P. G. Dickens, J. H. Moore, D. J. Neild, *J. Solid State Chem.* 7, 241 (1973).
- [131] C. J. Wright, *J. Solid State Chem.* 20, 89 (1977); P. J. Wiseman, P. G. Dickens, *ibid.* 6, 374 (1973).
- [132] N. Kimizuka, T. Akahane, S. Matsumoto, K. Yukino, *Inorg. Chem.* 15, 3178 (1976).

- [133] M. Shelef, R. A. Dalla Betta, K. Otto, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 99 (1976).
- [134] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 311 (1967).
- [135] J. J. Birtill, P. G. Dickens, Mater. Res. Bull. 13, 311 (1978).
- [136] J. J. Birtill, P. G. Dickens, J. Solid State Chem. 29, 367 (1979).
- [137] F. A. Schröder, H. Weitzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 435, 247 (1977).
- [138] P. G. Dickens, J. J. Birtill, C. J. Wright, J. Solid State Chem. 28, 185 (1979).
- [139] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, G. W. Hull, J. V. Waszak, S. F. Mayer, G. R. Steward, S. Early, J. V. Acrivos, T. H. Geballe, J. Chem. Phys. 62, 967 (1975).
- [140] M. A. Vannice, M. Boudart, J. J. Fripiat, J. Catal. 17, 359 (1970).
- [141] P. G. Dickens, D. W. Murphy, T. K. Halstead, J. Solid State Chem. 6, 370 (1973).
- [142] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, J. Chem. Phys. 54, 414 (1971); in J. S. Anderson, M. W. Roberts, F. S. Stone: Reactivity of Solids. Chapman and Hall, London 1972, S. 125.
- [143] L. Glasser, Chem. Rev. 75, 21 (1975).
- [144] D. M. MacArthur, J. Electrochem. Soc. 117, 729 (1970).
- [145] A. Cirillo, J. J. Fripiat, J. Phys. (Paris) 39, 247 (1978).
- [146] Electrochemistry, Vol. 4. Specialist Periodical Reports. The Chemical Society, London 1974.
- [147] J. McBreen, Electrochim. Acta 20, 221 (1975).
- [148] a) J. F. Chang, B. L. Gilbert, T. I. Sun, J. Electrochem. Soc. 122, 955 (1975); b) B. Reichman, A. J. Bard, *ibid.* 126, 2133 (1979); c) S. Gottesfeld, J. C. E. McIntyre, *ibid.* 126, 742, 2171 (1979).
- [149] P. A. Sermon, G. C. Bond, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 72, 730 (1976); B. S. Hobbs, A. C. C. Tseung, J. Electrochem. Soc. 119, 580 (1972).
- [150] D. S. Ginley, M. L. Knotek, J. Electrochem. Soc. 126, 2163 (1979).
- [151] J. Pohl, H. Rickert, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 112, 117 (1978).
- [152] A. Wadsley in L. Mandelcorn: Nonstoichiometric Compounds. Academic Press, New York 1964, S. 161; O. Glemser, A. Schwarzmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 278, 249 (1955).
- [153] A. W. Struss, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 360 (1977).
- [154] K. Doblhofer, M. Metikos, Z. Ogumi, H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1046 (1978).
- [155] R. Schöllhorn, K. Wagner, H. Jonke, Angew. Chem. 93 (1981), im Druck.
- [156] H. Meier: Organic Semiconductors. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [157] J. T. Devreeze, R. P. Evard, V. E. van Doren: Highly Conducting One-Dimensional Solids. Plenum Press, New York 1979.
- [158] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, Justus Liebigs Ann. Chem. 503, 84 (1933).
- [159] T. Tsumaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 13, 252 (1938).
- [160] A. E. Martell, M. Calvin: Chemistry of Metal Chelate Compounds. Prentice Hall, New York 1952; L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, Chem. Rev. 63, 269 (1963).
- [161] J. S. Miller, C. H. Griffiths, J. Am. Chem. Soc. 99, 749 (1977).
- [162] J. L. Peterson, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hofmann, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 99, 286 (1977).
- [163] J. O. M. Bockris, S. Srinivasan: Fuel Cells. McGraw-Hill, New York 1969; G. Sandstedt: From Electrocatalysis to Fuel Cells. University of Washington Press, Seattle 1972; A. D. Franklin, Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ. 455, 241 (1976).
- [164] P. S. Gomm, A. E. Underhill, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 511.
- [165] F. N. LeCRONE, J. H. Perlstein, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 75.
- [166] J. S. Miller, A. J. Epstein: Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials. Academy of Science, New York 1978.
- [167] F. Gutmann, A. M. Hermann, A. Rembaum, J. Electrochem. Soc. 114, 323 (1967); P. Weidenhaller, E. Pelinka, Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 1482 (1969).
- [168] J. F. Chang: Proc. of the Int. Symp. on Nonemissive Electrooptic Displays. Plenum Press, New York 1976; J. Bruininck, C. G. A. Kregting, J. Electrochem. Soc. 125, 1397 (1978); J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner, D. T. Hinman, *ibid.* 125, 1750 (1978); R. Jasinski, *ibid.* 126, 167 (1979).
- [169] S. Hünig, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978).
- [170] G. Wegner, Pure Appl. Chem. 49, 443 (1977).
- [171] a) W. van Gool: Fast Ion Transport in Solids. North Holland, Amsterdam 1973; b) G. Mahan, W. L. Roth: Superionic Conductors. Plenum Press, New York 1976; c) P. Hagenmüller, W. van Gool: Solid Electrolytes. Academic Press, New York 1978.
- [172] L. Heyne in S. Geller: Solid Electrolytes. Springer, Berlin 1977, S. 169.
- [173] F. M. R. Engelsman, G. A. Wiegers, F. Jellinek, B. van Laar, J. Solid State Chem. 6, 574 (1973).
- [174] M. S. Whittingham, Electrochim. Acta 20, 575 (1975).
- [175] M. S. Whittingham, B. G. Silbernagel in [171c], S. 93; C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, Physica 99B, 107 (1980).
- [176] C. Riekel, A. Heidemann, B. E. F. Fender, G. C. Stirling, J. Chem. Phys. 71, 530 (1979); C. Riekel, R. Schöllhorn, J. Tomkinson, Z. Naturforsch. A 35, 590 (1980).
- [177] A. Lerf, P. Burkert, J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, Z. Naturforsch. B 32, 1033 (1977); U. Röder, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, J. Chem. Phys. 70, 2864 (1979).
- [178] S. Wada, H. Alloul, P. Molinié, J. Phys. (Paris) 39, L243 (1978).
- [179] M. Molitor, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, noch unveröffentlicht.
- [180] J. E. Fischer, Physica 99B, 383 (1980).
- [181] R. Schöllhorn, A. Lerf, F. Sernetz, Z. Naturforsch. B 29, 810 (1974); F. Sernetz, A. Lerf, R. Schöllhorn, Mater. Res. Bull. 9, 1597 (1974); A. Lerf, F. Sernetz, W. Biberacher, R. Schöllhorn, *ibid.* 14, 797 (1979).
- [182] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, Adv. Phys. 24, 117 (1975).
- [183] G. A. Wiegers, Physica 99B, 151 (1980).
- [184] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, J. Cryst. Growth 39, 185 (1977).
- [185] H. Ikeda, S. Ueno, T. Saito, S. Nakaido, H. Tamaru, Denki Kagaku 45, 391 (1977).
- [186] H. Tributsch, Vortrag bei der Tagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Göttingen 1979.
- [187] L. B. Ebert, Annu. Rev. Mater. Sci. 6, 181 (1976); M. S. Whittingham, L. B. Ebert in [18a], S. 533.