

gelben Phase ( $x \approx 1$ ), die – offenbar aufgrund einer elektronischen Phasenumwandlung – auf elektrochemischem Wege nicht zu erhalten ist. Die Tatsache, daß  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  einen höheren Reduktionsgrad bewirken kann, ist über das Donnan-Gleichgewicht erklärbar. Im Schichtzwischenraum befindet sich eine geringe, aber endliche Konzentration reduzierender Anionen, so daß der Elektronentransfer von der äußeren Grenzfläche in das Festkörpervolumen unter diesen Bedingungen nicht durch die elektronischen Transporteigenschaften der Wirtgitterschichten begrenzt wird.

Interessant ist auch, daß  $\alpha\text{-RuCl}_3$  direkt mit neutralen Lewis-Basen ( $\text{NH}_3$ , Pyridin, Alkylamine etc.) bei 300 K Einlagerungsverbindungen zu bilden vermag, z. B.  $(\text{NH}_3)_x\text{RuCl}_3$  ( $d = 850 \text{ pm}$ ,  $x_{\max} = 1.5$ ) und  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x\text{RuCl}_3$  ( $d = 1147 \text{ pm}$ ,  $x_{\max} = 0.7$ ). Ähnliche Reaktionen von Chalkogeniden verlaufen unter teilweiser Disproportionierung der Gastmoleküle und Bildung ionischer Gastspezies<sup>[1,4]</sup>.

$\text{RuBr}_3$  hat eine orthorhombische Struktur vom  $\text{TiI}_3$ -Typ mit  $(\text{RuBr}_3)_{\infty}$ -Ketten aus flächenverknüpften  $\text{RuBr}_6$ -Oktaedern und kurzen Metall-Metall-Abständen<sup>[3]</sup>. Die elektrochemische oder chemische Reduktion führt in Abhängigkeit von der Solvenspolarität zur Einlagerung solvatisierter oder unsolvatisierter Gastionen bei entsprechender Zunahme des Kettenabstandes. Der maximale Ladungstransfer für  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  (aprotischer Elektrolyt) beträgt  $[\text{RuBr}_3]^{0.5-}$ . Für  $\text{Ag}_{0.5}\text{RuBr}_3$  wurden die orthorhombischen Gitterparameter  $a = 687$ ,  $b = 1171$ ,  $c = 584 \text{ pm}$  ermittelt. Der Kettenabstand der schwarz-violetten hydratisierten Phasen hängt vom Gleichgewichtspartialdruck des Wassers ab. Die Hydroniumverbindungen zeigen starke zweidimensionale Fehlordnung und ergeben kolloide Lösungen bei der Einwirkung von Scherkräften. Deutliche Linienverbreiterung tritt bei der Rückoxidation der Einlagerungsphasen zu  $\text{RuBr}_3$  auf.

Die hier beschriebenen Reaktionen eröffnen den Zugang zu einer neuen Wirtgitterklasse, da zahlreiche Übergangsmetallhalogenide Strukturen und elektronische Eigenschaften haben, die denen der Rutheniumhalogenide verwandt sind.

Eingegangen am 7. März,  
in veränderter Fassung am 24. Mai 1983 [Z 306]

- [1] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; R. Schöllhorn in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac-Nicol: *Inclusion Compounds*, Academic Press, New York, im Druck.
- [2] a) M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982; b) M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41; J. Rouxel, *Rev. Inorg. Chem.* 1 (1979) 245.
- [3] G. Thiele, K. Brodersen, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10 (1968) 631; K. Binotto, J. Pollici, G. Spinolo, *Phys. Status Solidi B* 44 (1971) 245.
- [4] A. Lerv, R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2950; R. Schöllhorn in [2a], S. 315.
- [5] Ein Beispiel für Wasserstoff in Chalkogenidschichten vgl.: C. Riekel, H. G. Reznik, R. Schöllhorn, C. J. Wright, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5203.

## Neue oberflächenmodifizierte Feststoffe durch topochemische Oxidation von Zintl-Anionen\*\*

Von Robert C. Haushalter\*

Obwohl Zintl-Phasen<sup>[1]</sup> und Zintl-Anionen<sup>[2, 10, 11]</sup> seit langem bekannt sind, wurde ihr chemisches Verhalten nur sporadisch untersucht<sup>[10]</sup>. Wir haben gefunden, daß viele

[\*] Dr. R. C. Haushalter  
Materials Science and Technology Division  
Argonne National Laboratory  
9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy unterstützt (Contract No. W-31-109-Eng-38). Für SEM-Analysen danke ich B. Tani.

Zintl-Anionen topochemisch durch reduzierbare Festkörper oxidiert werden, was den Zugang zu einer großen Klasse oberflächenmodifizierter Stoffe eröffnet. So lassen sich z. B. organische Polymere (Polyimide, Polyacetylen) nicht-elektrochemisch nach einem neuartigen Schema Reduktion-Intercalation-Deposition (RID) metallisieren<sup>[3]</sup> (vgl. Fig. 1: Schritte ① und ②). Im folgenden wird berichtet, daß auch anisotrope anorganische Festkörper und sogar einige Metalle mit Zintl-Anionen in ähnlicher Weise an der Oberfläche metallisiert werden können. Weiterhin können einzigartige bimetallische Oberflächen hergestellt werden, wenn das Reduktionsvermögen der durch RID-Reaktion erhaltenen Festkörper zur Entladung von Kationen aus Lösungen benutzt wird (Fig. 1: Schritt ④).

Einkristalle von Graphit reagieren mit Lösungen von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$ <sup>[10]</sup> in Ethylenediamin (en) bei 25 °C (36 h) zu einem Produkt, dessen Elementaranalyse ein Sn/K-Verhältnis  $\approx 2$  ergibt; Untersuchungen mit Raster-Elektronenmikroskopie (SEM), Elektronen-Mikrosonde/Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EM/EDX) und Röntgenbeugung (Pulverdiffraktogramme XRD) zeigen, daß kristallines Zinn nur an den Kanten der Graphit-Schichten angelagert wird. Diese anisotrope Metallisierung ist vermutlich auf die viel größere Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{K}^+$  im Kristall entlang der Graphit-Schichten als senkrecht dazu zurückzuführen. So scheidet sich kristallines Sn auf der Oberfläche ab, wo das Zintl-Anion  $\text{Sn}_9^{4-}$  oxidiert wird und die Kationen  $\text{K}^+$  im Graphit-Gitter eingelagert werden. Die Elektronen und  $\text{K}^+$  können aus dem Gitter mit einem Elektronenacceptor entfernt werden (z. B. bildet sich mit Benzophenon das Kaliumsalz des blauen Benzophenon-Radikalions; vgl. Fig. 1: Schritt ④).

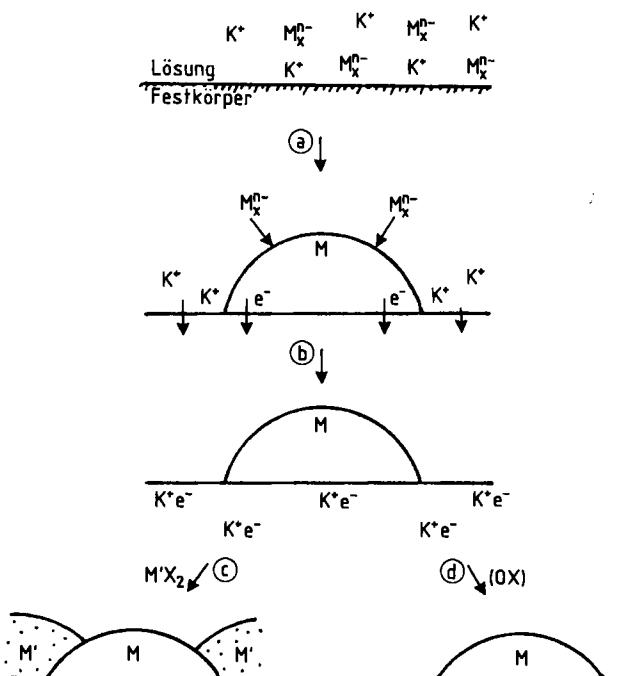


Fig. 1. Schema der Modifizierung von Festkörperoberflächen durch Oxidation von Zintl-Anionen (Beispiel  $\text{K}_4\text{M}_9$ ): ① Behandlung der Oberfläche mit einer Lösung des Polyanions. ② Sobald ein Keimbildungszentrum entstanden ist, wächst ein Metallkristall M auf der Oberfläche des Festkörpers aufgrund der Entladung und Zersetzung von  $\text{M}_9^{4-}$ ; die Elektronen werden durch den wachsenden Metallkristall zum Festkörper transportiert, der somit reduziert wird; die Gegenionen des Zintl-Anions werden vom Festkörper aufgenommen, um einen Ladungsausgleich zu erreichen. ③ Der nun oxydierbare, K-haltige Festkörper vermag ein Metallsalz ( $\text{M}'\text{X}_2$ ) zu reduzieren, es entsteht eine bimetallische Oberfläche. ④ Ein „reiner“ Oberflächen-Metallkristall bildet sich durch Einwirkung eines Elektronenacceptors im Anschluß an ③.

Die goldglänzenden metallischen Kristalle von  $\text{HfTe}_2$  werden bei Einwirkung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  in en-Lösung rasch silbergrau, wobei sich gleichfalls Zinn primär an den Schichtkanten des Festkörpers abscheidet.

Einige der stärker elektronegativen Übergangsmetalle lassen sich nach einem ähnlichen Mechanismus an der Oberfläche „hetero“-metallisieren. Läßt man auf eine Platin-Folie eine en-Lösung von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  einwirken ( $25^\circ\text{C}$ , 24–48 h), so wird kristallines Blei abgeschieden, das sich mit einer Kalium-reichen Phase umgibt (SEM, EM/EDX, XRD). Letztere Phase besteht nicht aus  $\text{K}^+$ , denn sie weist ein beträchtliches Reduktionsvermögen auf. Mit Kationen wie  $\text{Pd}^{2+}$  reagiert die K/Pb-Schicht unter Anlagerung des entsprechenden Metalls, wobei eine bimetallische Oberfläche entsteht und  $\text{K}^+$  in Lösung geht (Fig. 1: C). Andere Übergangsmetall-Substrate (auch Au), andere Zintl-Anionen sowie andere reduzierbare Metall-Kationen zeigen analoges Reaktionsverhalten. Der zweite Schritt bei der Bildung solcher variationsfähiger bimetallischer Oberflächen, also die Reduktion des Kations  $\text{M}^{n+}$  (vgl. Fig. 2b), mag im Prinzip als Gegenteil zur Oxidation des Zintl-Anions  $\text{M}_x^{n-}$  an der Festkörperoberfläche (Fig. 2a) betrachtet werden.

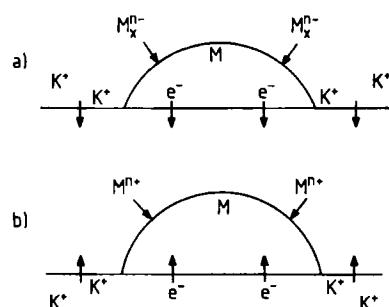


Fig. 2. Gegenüberstellung von a) der Oxidation von Zintl-Anionen an einer Festkörperoberfläche und b) der Reduktion von Metall-Kationen durch einen reduzierten und mit Gegenionen des Zintl-Anions intercalierten Festkörper.

Gemeinsam ist diesen Prozessen die Deposition von Metallkristallen auf der Oberfläche eines Festkörpers durch Oxidation von Zintl-Anionen an der Peripherie des wachsenden Metallkristalls, Transfer von Elektronen durch den Metallkristall zum Substrat, das durch Interaktion von Kationen einen Ladungsausgleich erreicht. Der Reaktionstyp ist generell und ermöglicht die Herstellung zahlreicher oberflächenmodifizierter Materialien, die mit anderen Präparationstechniken nicht erhalten werden können.

Eingegangen am 28. Januar,  
in veränderter Fassung am 19. Mai 1983 [Z 257]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1983, 766–777

[1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; G. Cordier, H. Schäfer, *ibid.* 93 (1981) 474 bzw. 20 (1981) 466.

[2] J. Corbett, S. Critchlow, R. Burns „Polyatomic Zintl Anions Stabilized Through Crypt Complexation of the Cations“ in A. Cowley: Proc. Ralph Rudolph Memorial Symp. Main Group Clusters, *ACS Symp. Ser.*, im Druck.

[3] L. Krause, R. Haushalter, *Thin Solid Films* 102 (1983) 161.

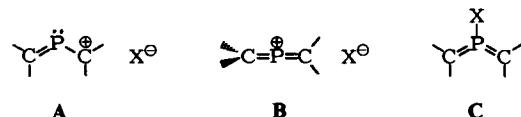
[10] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 895; vgl. auch L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 522; *Chem. Ber.* 109 (1976) 3404.

[11] H. G. von Schnerring „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheinhold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317.

## 2-Phosphaallyl-Kationen durch formale Einschiebung von $\text{P}^{\oplus}$ in die C=C-Doppelbindung\*\*

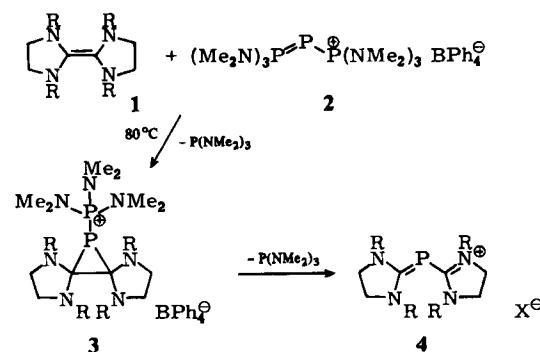
Von Alfred Schmidpeter\*, Siegfried Lochschmidt und Angela Willhalm

Der isoelektronische Ersatz des zentralen Kohlenstoffatoms in den (linearen) Allenen durch  $\text{N}^{\oplus}$  führt zu den 2-Azaallyl-Kationen mit je nach Art der Substituenten gewinkelte oder gestreckter Struktur. Für die entsprechenden 2-Phosphaallyl-halogenide bietet sich neben diesen Alternativen **A** und **B** auch noch die einer kovalenten Form **C**.



Elektronengebende Substituenten sollten die Form **A**, elektronennehmende hingegen die Form **C** begünstigen. Beispiele für **A** sind die klassischen Phosphamethincyanine, in denen die Kohlenstoffatome Glieder von Heterocyclen sind. Ein erstes Beispiel für **C**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , mit  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Kohlenstoffatomen ist ebenfalls bekannt.

Insbesondere die Form **B** lässt daran denken, die Phosphaallyl-Kationen formal durch Einschiebung von  $\text{P}^{\oplus}$  in ein Olefin herzustellen. Eine vergleichbare Einschiebung des zu  $\text{P}^{\oplus}$  isoelektronischen C-Atoms wird tatsächlich bei der Umwandlung eines Olefins in ein Allen letztlich erreicht<sup>[7]</sup>. Analog könnte die Umwandlung eines Olefins in ein Phosphaallyl-Kation von  $\text{PCl}_3$  ausgehen, das im Verlaufe der Reaktion zu  $\text{P}^{\oplus}$  reduziert werden müßte. Wie wir fanden, kann diese Reduktion sogar gesondert durchgeführt und  $\text{P}^{\oplus}$  dabei als Bisphosphan-Komplex stabilisiert werden<sup>[10]</sup>. Besonders gut läßt sich der Komplex mit Tris(dimethylamino)phosphan, das 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -triphosph-2-enium-tetraphenylborat **2**, handhaben<sup>[11]</sup>. Um daraus  $\text{P}^{\oplus}$  übernehmen zu können, muß das Olefin allerdings besonders elektronenreich sein. So reagieren die Biimidazolidinylidene **1** mit **2** tatsächlich im gedachten Sinn unter Verdrängung von zwei Äquivalenten Tris(dimethylamino)phosphan zu den Phosphaallyltetraphenylboraten **4**,  $\text{X} = \text{BPh}_4$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ , Et.



Die Reaktion könnte durch einen elektrophilen Angriff von **2** eingeleitet werden und eine Phosphiranylphosphonium-Zwischenstufe **3** durchlaufen, die sich jedoch bisher nicht nachweisen ließ.

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.