

stoff zu reduzieren, werden über den im äußeren Kreis fließenden Photostrom nachgeliefert und letztlich durch die irreversible Oxidation des sakrifiziellem Elektronendonors EDTA bereitgestellt. Diese Kopplung zweier a priori unabhängiger Lichtabsorptionsprozesse ist analog zur Lichtreaktion der Photosynthese grüner Pflanzen (Abb. 4).

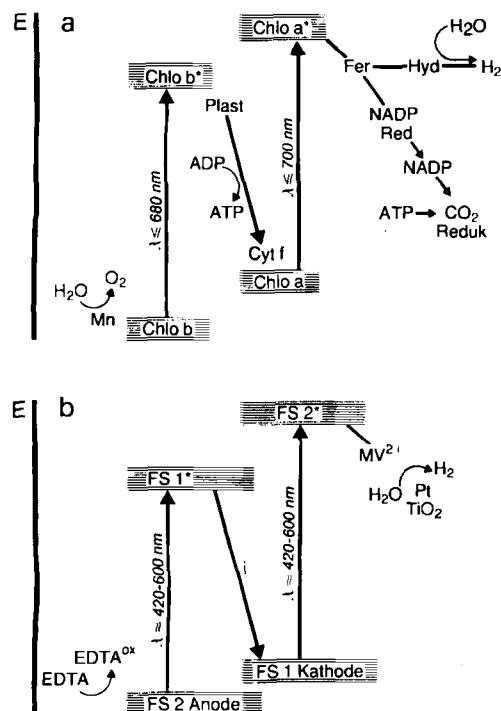


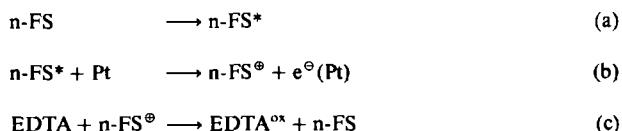
Abb. 4. Schematischer Vergleich der Lichtreaktionen der Photosynthese grüner Pflanzen (a) mit dem neuartigen photoelektrochemischen System (b). Die kaskadenartige Sequenz von Elektronenübertragungsreaktionen nach der Lichtanregung im Photosystem II im natürlichen System führt vom aktivierten Chlorophyll zu Plastoquinon und Cytochrom f in Analogie zum äußeren Stromkreis des künstlichen Systems. MV²⁺ entspricht Ferredoxin, das platinisierte TiO₂, das als Reduktionskatalysator dient, der Hydrogenase in der Photosynthese. Der Ast der CO₂-Reduktion hat kein Analogon in unserem künstlichen Solarenergiekonversionssystem. - Mn: Mangankomplex; Chlo b: Chlorophyll b; Chlo a: Chlorophyll a; Plast: Plastoquinon; Cyt f: Cytochrome f; Fer: Ferredoxin; Hyd: Hydrogenase; NADP Red: NADP-Reduktase; CO₂ Reduk: CO₂-Reduktion; FS1: p-halbleitendes Metallporphyrinat; FS2: n-halbleitendes Metallporphyrinat; i: äußerer Stromkreis.

Schema 1 faßt die im Anoden- und Kathodenraum ablaufenden Prozesse zusammen.

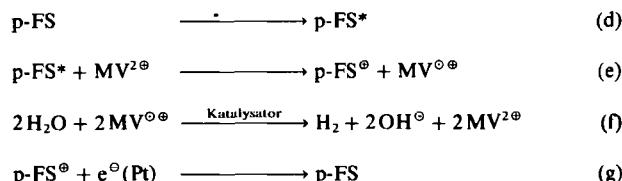
Wesentlich ist, daß die Effektivität der Ladungstrennung nach den Photosensibilisierungsreaktionen nicht durch eine Kaskade von Elektronenübertragungsreaktionen wie im biologischen System bestimmt wird, sondern durch das Ausmaß der Biegung der Energiebänder im Farbstoff-Edelmetall-Kontaktbereich. Diese Bandbiegung verursacht den Potentialgradienten, der sich während der Beleuchtung der Elektroden aufbaut, und damit die Kraft, die auf das lichtangeregte Elektron im Leitungsband des Farbstoffhalbleiters wirkt. Das heißt, die Differenz der Fermi-Niveaus bestimmt im wesentlichen die Effektivität der Ladungstrennung und damit konsequenterweise die Effizienz der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie.

Gekoppelte Photosysteme, wie sie in diesem Beitrag geschildert werden, könnten – nach Optimierung – genutzt werden, um Solarenergie in chemisch gespeicherte Energie umzuwandeln. Das wäre ein wesentlicher Schritt in Richtung praktikabler Solarenergiekonversionssysteme, in denen molekularer Wasserstoff und Sauerstoff sicher in ge-

Anodenraum („Photosystem II“)



Kathodenraum („Photosystem I“)



Schema 1. n-FS = ZnTTPyP; p-FS = ZnTTPyP. FS = Farbstoff. Die Gleichungen (a), (b), (d) und (g) beschreiben Reaktionen an der beleuchteten Farbstoffelektrode, Reaktion (c) und (e) im jeweiligen Elektrode-Elektrolyt-Kontaktbereich und Gleichung (f) eine Reaktion im Elektrolyt des Kathodenraums. Es wird angenommen, dass die Elektronenübertragungen aus den angeregten Triplettzuständen der Porphyrinate erfolgen. Reduktives Quenching des auf der Anode adsorbierten Farbstoffs durch EDTA unter Bildung des entsprechenden Dihydroporphyrinats konnte durch Beobachtung des Absorptionsspektrums des von der Elektrode abgelösten Farbstoffs ausgeschlossen werden.

trennten Kompartimenten aus Wasser gebildet werden, während alle anderen Systemkomponenten echte Katalysatoren sind.

Eingegangen am 23. Oktober,
veränderte Fassung am 1. Dezember 1986 [Z 1964]

- [1] a) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37; b) K. J. Zamarev, V. N. Parmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **22** (1980); c) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.* **69** (1986) 57; d) J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **92** (1980) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 646.
 - [2] a) J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7179; b) G. L. McLendon, D. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 553; c) T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Lidell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* **307** (1984) 630; d) J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83.
 - [3] H. Gerischer, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2649.
 - [4] T. Kawai, K. Tanimura, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **56** (1978) 541.
 - [5] F. J. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, *Nature* **284** (1980) 40.
 - [6] a) B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4317; b) S. Sato, *J. Catal.* **92** (1985) 11.
 - [7] C. G. Matchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. (London)* **A 235** (1956) 518.

Zwei verschiedene Intercalatstrukturen in den Intercalationsverbindungen von Graphit mit Perfluorbutansulfonsäure**

Von Bernd Ruisinger und Hanns-Peter Boehm*

Graphit bildet mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, Intercalationsverbindungen („Graphitsalze“), in denen zwischen die positiv geladenen Ebenen des Graphitgitters unter Aufweitung Schichten von Anionen, z. B. HSO_4^- , eingeschoben sind. Das von den Anionen nicht beanspruchte Zwischenschichtvolumen wird mit Säuremolekülen aufgefüllt. Besonders günstig ist die Darstellung der Graphit-

[*] Prof. Dr. H.-P. Boehm, Dr. B. Ruisinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

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

salze durch anodische Oxidation von Graphit unter der reinen Säure^[1,2]. Dabei entstehen der Reihe nach mehrere Stufen, bei denen eine intercalierte Schicht auf jeweils drei, zwei oder eine Kohlenstoffschicht folgt (3., 2. bzw. 1. Stufe). Bei der Intercalation von Schwefelsäure wurde bei galvanostatischer Reaktionsführung im Bereich der 2. Stufe ein kleiner Absatz in der Potentialkurve beobachtet^[2], dem in der cyclovoltammetrischen Strom-Spannungs-Kurve ein kleiner Strom-Peak entspricht. An dieser Stelle erhöht sich die Ladung der Kohlenstoffschichten, ohne daß sich der Schichtabstand wesentlich ändert.

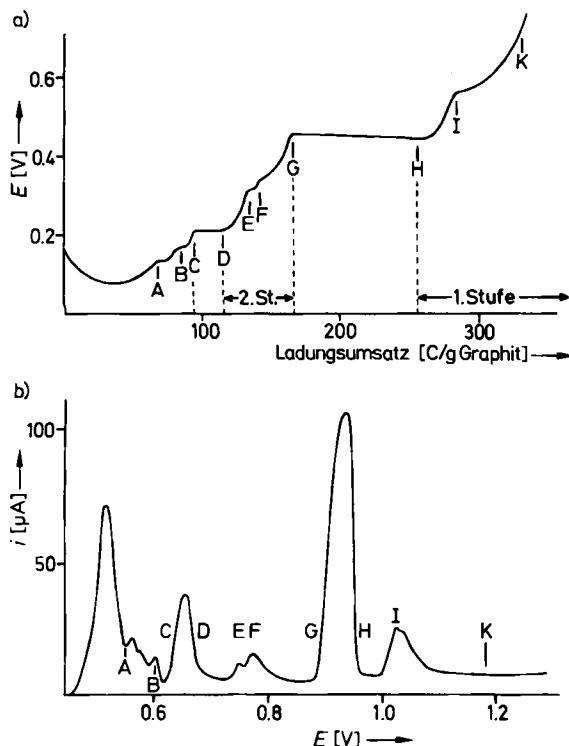


Abb. 1. Elektrochemische Intercalation von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ in Flockengraphit aus Madagascar. a) Galvanostatische Oxidation: Potential E (gemessen gegen Graphit) als Funktion der umgesetzten Ladung in Coulomb pro Gramm Graphit. Im Bereich reiner Stufen steigt das Potential an, in Zweiphasengebieten bleibt es konstant. An den Punkten B und C wurde eine dritte Stufe beobachtet, an Punkt A lag ein Gemisch von 3. und 4. Stufe vor. b) Potentiodynamische Oxidation: Oxidationsstrom i als Funktion des Potentials E (Durchlaufrate 10 $\mu\text{V/s}$).

Wir haben nun bei der Einlagerung von Perfluorbutansulfonsäure, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$, im Bereich der 2. Stufe einen analogen Absatz (Abb. 1a) und im Voltammogramm einen ausgeprägten Doppelpeak an dieser Stelle gefunden (Abb. 1b); der zusätzliche Stromfluß im Bereich der 1. Stufe, dem ein Absatz in der Potentialkurve entspricht, wurde dagegen bei anderen Säuren nie beobachtet. Röntgenbeugungsuntersuchungen ließen eine deutliche Zunahme des Schichtabstandes nach Durchlaufen dieser Peaks im Voltammogramm erkennen (siehe Tabelle 1). Die Größe der Schichtabstände weist eindeutig auf eine Einlagerung von Doppelschichten hin, wie sie auch bei Schichtsilikaten mit intercalierten n -Alkylammonium-Ionen beobachtet wurde^[3]. Die Zunahme von jeweils ca. 325 pm bei Erhöhung der Schichtladung innerhalb einer Stufe läßt sich nur mit einer Änderung der Anordnung der Perfluoralkylketten erklären. Im Bereich zwischen den Punkten F und G (Abb. 1) treten nicht-integrale (001)-Reflexe auf, die in unregelmäßiger Weise gegenüber den Reflexen für Phasen mit ≈ 2100 und ≈ 2400 pm Schichtabstand etwas verschoben

waren. Das deutet auf Strukturfehler durch gelegentliches Auftreten dicker bzw. dünner Intercalatschichten.

Tabelle 1. Schichtladung und Dicke der Schichtpakete (d_i) in den Intercalationsverbindungen von Perfluorbutansulfonsäure in Graphit an ausgewählten Punkten der Diagramme in Abbildung 1.

Stufe	Lage in Abb. 1	n in C_n^{\oplus}	d_i [pm] [b]
3	C	85	2764 ± 17
2b	E/F [a]	59.5/56	2111 ± 11
2a	G	48	2435 ± 6
1b	I	28	1773 ± 7
1a	K	24	2099 ± 8

[a] Eine einwandfreie Trennung von Präparaten an Punkt E und an Punkt F war leider nicht möglich. [b] Die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf eine Röntgenbeugungsaufnahme mit mindestens zehn streng periodischen (001)-Reflexen. Bei Wiederholungen der Intercalation lagen die Mittelwerte innerhalb der angegebenen Standardabweichungen. In den Bereichen zwischen den reinen Phasen traten nicht-integrale (001)-Reflexe auf. Bei geringen Abweichungen von den Lagen der integralen Reflexe ist das nicht ohne weiteres erkennbar, führt aber zu einer Vergrößerung der Standardabweichung.

Ein derartiger abrupter Wechsel in der Struktur der intercalierten Schichten bei Änderung der Ladungsdichte in den Schichten des Wirtgitters wurde noch nie beschrieben. Trifluormethansulfonsäure verhält sich hingegen wie Schwefelsäure: Sie wird flach liegend intercaliert; der Schichtabstand (804 pm) ist der gleiche wie in Graphithydrogensulfat^[4].

Aus den Ergebnissen von Fluorbestimmungen ließen sich anhand der Schichtladung die folgenden Formeln errechnen:



Die Dichten der intercalierten Schichten errechnen sich zu $1.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. $1.58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; zum Vergleich: Die Dichte der freien Säure beträgt $1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Beim Übergang von Stufe 1b in Stufe 1a wird nur sehr wenig Säure zusätzlich eingelagert, nämlich 0.1 Moleküle auf eine C_{24}^{\oplus} -Einheit.

In den stärker oxidierten Phasen (mit C_{24}^{\oplus} -Schichten) spricht der Schichtabstand für die in Abbildung 2a gezeigte Anordnung. Die eingelagerten Moleküle und Ionen stehen mit den drei Sauerstoffatomen der Sulfonsäure-Gruppen auf den Kohlenstoffschichten; die C_4F_9 -Ketten sind in leicht verzerrter anti-Konformation in einem Winkel von 58° gegen die Ebene der Schichten geneigt. In Poly(tetrafluorethylen) sind die $(\text{CF}_2)_n$ -Ketten zu einer Helix verdrillt mit 15 CF_2 -Gruppen in der Repetiereinheit (oberhalb 19°C)^[5]. Nahezu der gleiche Winkel, $\alpha = 56^\circ$, wurde bei intercalierten n -Alkylammonium-Ionen in Schichtsilikaten^[3] oder Metall dichalcogeniden, z. B. TaS_2 ^[6], gefunden. Über die Anordnung der intercalierten Moleküle in den Phasen mit dem geringeren Schichtabstand lassen sich nur Vermutungen anstellen. Eine unverzerrte all-gauche-Konformation der C_4F_9 -Ketten ist wegen der Größe der Fluoratome unwahrscheinlich. Falls die Ketten – wie anzunehmen ist – eine verdrillte anti-Konformation haben, müssen sie stärker geneigt sein, mit einem Winkel von 40° zur Schichtebene (siehe Abb. 2b). Eine verzerrte all-gauche-Konformation oder eine Konformation mit anti- und gauche-Folgen läßt sich aber nicht ausschließen. Bei der homologen Perfluorhexansulfonsäure wurde in den Stufen 2 und 1 jeweils nur eine Phase beobachtet. Diese Verbindungen sind nicht so gut geordnet; ihre Schichtab-

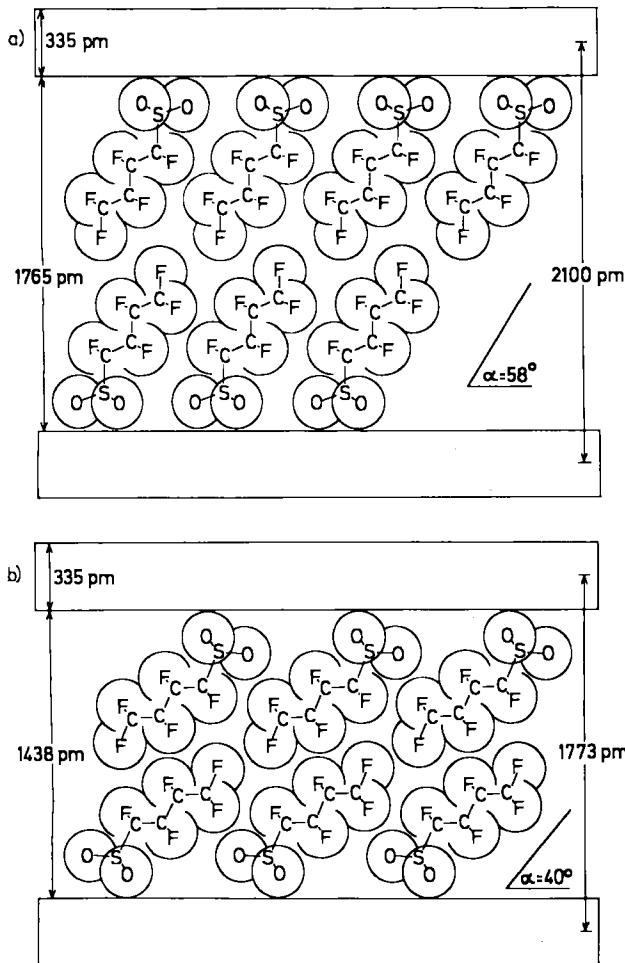


Abb. 2. Modell der Phasen der 1. Stufe der Intercalationsverbindung mit $C_8F_{17}SO_3H$. a) Stufe 1a, $d_1 = 2100 \text{ pm}$; b) Stufe 1b, $d_1 = 1773 \text{ pm}$. Der Winkel α gibt den Winkel der Perfluoralkylketten zur Schichtebene an. Der Bindungswinkel C-C-C in den Ketten beträgt 116° . Die Verdrillung der Ketten ist der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

stände von ca. 2900 pm bzw. ca. 2620 pm sprechen aber für die *anti*-Konformation analog zu derjenigen in Abbildung 2a.

Experimentelles

Ca. 4–5 mg Flocken von Madagascargraphit (> 99.5% C, ca. 2 mm Durchmesser) wurden in eine Tasche aus Platin-Drahtnetz eingeklemmt und unter Perfluorbutansulfinsäure (aus $C_4F_9SO_3K$ [7] mit 100proz. H_2SO_4 freigesetzt und destilliert) anodisch oxidiert. Als Gegenelektrode diente Platin; Referenzelektrode war ein Stück Graphitfolie (Sigraflex). Bei galvanostatischer Oxidation wurden gut strukturierte Potential-Ladungstransfer-Kurven nur bei sehr geringer Stromdichte erhalten, z. B. $10 \mu\text{A}$ bei 5 mg Graphit, d. h. weniger als $500 \mu\text{A}$ pro cm^2 Prismenfläche der Graphitflocken. Bei der potentiodynamischen Reaktionsführung waren die Strom-Spannungs-Kurven nur bei einer Durchlaufgeschwindigkeit unter 5 – $10 \mu\text{V/s}$ gut aufgelöst. Die Verwendung von hochorientiertem Pyrographit (HOPG) ergab ähnliche, aber nicht ganz so gut strukturierte Kurven. Nach einem Ladungstransfer, der ausgewählten Punkten der Kurven entspricht, wurde die Oxidation abgebrochen und das Graphitsalz unter der Säure in Röntgenkapillaren für Debye-Scherrer-Aufnahmen abgefüllt. Zur Fluorbestimmung wurden die Flocken durch Spülung mit sirupöser Phosphorsäure von anhaftender Perfluorbutansulfinsäure befreit und mit $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in der Parr-Bombe aufgeschlossen; das gebildete Fluorid wurde mit einer ionenselektiven Elektrode nach der Aufstockmethode bestimmt.

Eingegangen am 17. November,
ergänzte Fassung am 17. Dezember 1986 [Z 1985]

[1] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (1938) 1.
[2] D. Horn, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 117; J. O. Besen-

hard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 950.

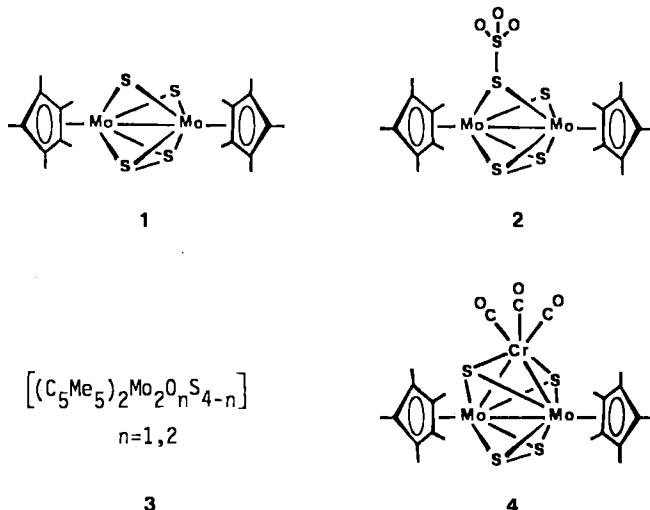
- [3] A. Weiss, *Angew. Chem.* 75 (1963) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 134.
- [4] D. Horn, H. P. Boehm, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 87.
- [5] E. S. Clark, L. T. Muus, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 117 (1962) 119.
- [6] R. Schöllhorn, E. Sick, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 168.
- [7] Wir danken der Bayer AG für dieses Salz.

Synthese und Struktur von $[(C_5Me_5)_2Mo_2S_4 \cdot SO_3]$: Ein Beitrag zur Oxidation von Schwefelliganden in Übergangsmetallkomplexen

Von *Henri Brunner, Ulrich Klement, Joachim Pfaunsch und Joachim Wachter**

Bei der Oxidation von gebundenem Schwefel in Übergangsmetallkomplexen können nicht nur Schwefeloxide^[1], die in freiem Zustand hochreaktiv wären, sondern auch schwefelreiche Anionen wie $S_2O_2^{2-}$ und $S_3O_2^{2-}$ ^[2] gebildet werden. Derartige Reaktionen sind als Modellsysteme für die mikrobiologische Oxidation von S^{2-} und S^0 im Schwefelhaushalt der Natur von Bedeutung^[2a]. Wir berichten nunmehr über die ungewöhnliche Oxidation eines S^{2-} -Liganden zu einem neuartig koordinierten $S_2O_3^{2-}$ -Liganden.

Röhrt man die dunkelblaue Toluollösung des Komplexes **1** an Luft (50°C , 18 h), so fällt **2** in Form rotvioletter Kristalle in 17% Ausbeute aus. Weitere sauerstoffhaltige Komplexe **3**, die nur durch aufwendige Chromatographie getrennt werden können, bleiben in Lösung^[3].



Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse von **2** konnten durch langsames Eindunsten einer Lösung in Aceton/ CH_2Cl_2 (5:8) an Luft erhalten werden. Die Struktur von **2** (Abb. 1) ist charakterisiert durch je einen S^{2-} , S_2^{2-} und $S_2O_3^{2-}$ -Liganden, deren S-Atome mit geringen Abweichungen in einer zur Mo-Mo-Achse senkrechten Ebene liegen^[4]. Die Methylgruppen der fast parallelen C_5Me_5 -Ringe stehen auf Deckung. Hieraus lässt sich eine enge strukturelle Beziehung zwischen **1** und **2** ableiten, die sich auch in weitgehend ähnlichen Bindungsparametern ausdrückt^[5]. Zusätzliches Strukturmerkmal ist jedoch die an einen S^{2-} -Liganden addierte pseudotetraedrische SO_3 -Einheit. Thiosulfatliganden, die zwei Metallzentren verbrücken, sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Auf-

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, Dr. U. Klement, J. Pfaunsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg