

- [8] Übersichten: M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986; D. Seebach, B. Weidmann in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods 1983*, Salle, Frankfurt 1983, S. 217.
- [9]  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt in ca. 0.2 M  $\text{CDCl}_3$ -Lösung mit 10–40 mol-% Tris[3-heptafluoropropylhydroxymethylen]-d-campherojeuropium(III) [ $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ]. Das  $^1\text{H}$ -Signal von **6** wird um 0.2–0.5 ppm stärker tieffeldverschoben als das von *ent*-**6**.
- [10] Zum Problem der doppelten Stereodifferenzierung bei der Addition chiraler Organometall-Verbindungen: R. W. Hoffmann, J. Lanz, R. Metternich, G. Tarara, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1145, zit. Lit.
- [11] Im Kontrollversuch ergab der Lithiumkomplex **2b**–**7** ebenfalls **6a** (62% *ee*) im Überschuß neben  $\alpha$ -Addukten und dem  $\gamma$ -syn-Diastereomer. Damit ist nachgewiesen, daß der Metallaustausch mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  unter Retention erfolgte.
- [12] **11c**:  $[\alpha]_D^{20} + 52.1$  (Methanol,  $c = 1$ ). Die aus dem Drehwert-Vergleich mit dem Naturstoff [13a] ermittelte optische Reinheit von 66% muß unzutreffend sein, da die Überführung von **6c** (83% *ee*) nicht von Racemisierung begleitet sein kann. **11a** (83% *ee*):  $[\alpha]_D^{20} + 31.8$  (Methanol,  $c = 2.5$ ).
- [13] a) M. Masuda, K. Nisimimura, *Chem. Lett.* 1981, 1333; b) enantioselektive Synthese: R. M. Ortúñoz, R. Merce, J. Font, *Tetrahedron* 43 (1987) 4497.
- [14] D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 372; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 961.
- [15] Übersichten zur Nutzung von Crotylmetall-Verbindungen als Propanal-enolat-Äquivalente: a) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 489; b) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 123; c) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 243.
- [16] Die Kristallisation von (*R*)-**2b**–**7** wird durch Cyclohexan induziert. Ob es in das Gitter eingebaut wird oder nur die Kristallisationskeime bildet, ist noch ungeklärt. Wie wir für **6a** prüften, kann nach Zugabe von Cyclohexan zur Deprotonierung auch *n*-Butyllithium in Hexan mit gleichem Ergebnis verwendet werden.

## Die Thermokraft fester Lösungen von $\text{Nb}_2\text{O}_5$ in $\text{Bi}_2\text{O}_3$ als Grundlage für einen neuen Sauerstoffsensor\*\*

Von A. V. Chadwick, W. Zhou und John M. Thomas\*

Der Bedarf an empfindlichen Sensoren, besonders an solchen, die wie einige der kommerziell genutzten Biosensoren bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten, nimmt ständig zu. Im Hinblick auf seine möglicherweise immense praktische Bedeutung ist dabei ein neues, widerstandsfähiges Material zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks von besonderem Interesse.

Die zur Zeit bevorzugten anorganischen Sauerstoffsensoren basieren oft auf festen Elektrolyten, z. B. Erdalkalimetall/ $\text{ZrO}_2$ -Systemen ( $\text{ZrO}_2(\text{Ca})$ ) mit Anionenleerstellen, und werden in elektrochemischen Konzentrationszellen verwendet<sup>[1]</sup>, so daß ein Sauerstoffreferenzdruck erforderlich ist. Viele andere nichtstöchiometrische gemischte Oxide sind möglicherweise als Sauerstoffsensoren geeignet, wie etwa durch Zusatz anderer Oxide stabilisiertes  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , das ein „thermogalvanischer“ Sauerstoff-Fühler sein soll<sup>[2]</sup>. Es gibt aber auch anorganische Sauerstoffsensoren, darunter halbleitende Materialien, die ohne Referenzsystem auskommen.

Bei Untersuchungen<sup>[3–6]</sup> zu Struktur und katalytischen Eigenschaften fester Lösungen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  haben wir einen

\* Prof. J. M. Thomas

Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution  
21, Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)

A. V. Chadwick

University Chemical Laboratory, University of Kent  
Canterbury, GB-Kent CT2 7NH (Großbritannien)

W. Zhou

Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

\*\* Wir danken Dr. D. A. Jefferson für hilfreiche Diskussionen, Dr. E.-S. Hammam für die Mitarbeit bei den thermoelektrischen Messungen sowie der Universität Fudan für die Förderung von W. Z.

vermutlich sehr leistungsfähigen neuen Sauerstoffsensor entdeckt; da dieser auf der Grundlage von Thermokraftmessungen arbeitet, entfällt die Notwendigkeit eines Sauerstoffreferenzdrucks. Es handelt sich um eine verdünnte feste Lösung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1:60), die die schon länger bekannte Struktur der  $\beta$ -Phase von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup> hat (Abb. 1).

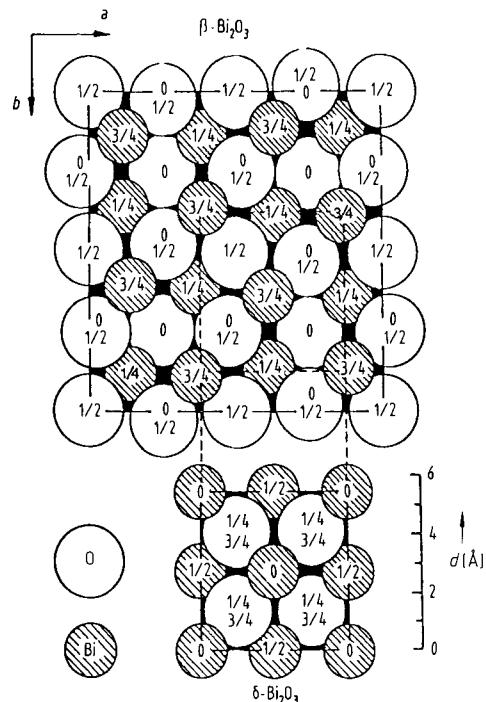
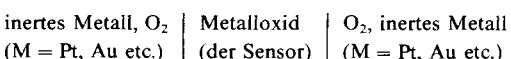


Abb. 1. Schematische Darstellungen der Kristallstrukturen von  $\beta$ - (oben) und  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (unten). Die  $\beta$ -Phase kann als verzerrte Form der  $\delta$ -Phase betrachtet werden, die ihrerseits als eine Fluoritstruktur angesehen werden kann, bei der ein Viertel aller  $\text{O}^{2-}$ -Plätze unbesetzt ist.

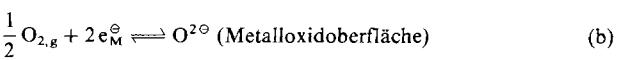
Bei einem im wesentlichen ionischen Feststoff setzt sich die Thermokraft  $\Theta$ , die als das Verhältnis von Thermospannung  $\Delta V$  zu Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zwei Kontaktstellen eines Probenkörpers definiert ist, aus zwei Anteilen zusammen<sup>[8,9]</sup>: Der homogenen Thermokraft aufgrund der thermischen Wanderung von Ionen, die eine Ladungstrennung verursacht, und einer heterogenen Komponente, die von der Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials Kristall/Elektrode herrührt. Schema 1 zeigt die übliche Meßanordnung zur Bestimmung von  $\Theta$ .



Schema 1.

Die vollständige Beziehung zwischen  $\Theta$  und den verschiedenen Transportgrößen sowie der Fehlstellenkonzentration ist recht kompliziert<sup>[6]</sup>. Aber für einen reinen Anionenleiter gibt es einen einfachen Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und dem Sauerstoffdruck  $p_{\text{O}_2}$  [Gl. (a)], wobei  $R$  die Gas- und  $F$  die Faraday-Konstante ist. Der Faktor 1/4 wird durch Gleichung (b) begründet, aus der ersichtlich ist, daß ein Elektron einem Viertel eines  $\text{O}_2$ -Moleküls entspricht.

$$\Theta \sim \frac{1}{4} \frac{R}{F} \ln p_{\text{O}_2} \quad (a)$$



Frühere Untersuchungen<sup>[8,9]</sup> der Thermokraft von  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  als stabilisierter  $\delta$ -Phase von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zeigten, daß die festen Lösungen rein ionische Leiter sind, und Auftragungen von  $\Theta$  gegen  $\ln p_{\text{O}_2}$  weisen tatsächlich die erwartete Steigerung von  $1/4(R/F)$  auf, wobei  $\Theta$  zudem von der Temperatur abhängt. Nach unseren Untersuchungen weist die Thermokraft der  $\delta$ -Phase von reinem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  für  $p_{\text{O}_2} > 2 \times 10^{-3}$  atm, nicht aber bei geringeren Drücken, auf ionischen Charakter hin.

Wir verwendeten für die hier beschriebenen Untersuchungen Preßlinge aus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1:60; ca. 1 mm Dicke, 13 mm Durchmesser), die durch Mischen der reinen Oxide und längeres Sintern an Luft bei 1023 K hergestellt wurden. Auf die Seiten dieser Probenkörper wurde Goldfolie (0.01 mm Dicke) gepreßt, und der so entstandene „Sandwich“ wurde zwischen die Platin-Elektroden einer Leitfähigkeitszelle gebracht. Die Temperatur auf jeder Seite wurde mit Pt-Pt/13% Rh-Thermoelementen, die auf jede Elektrode punktgeschweißt waren, gemessen. Die EMK dieser Thermoelemente wurde für jede Elektrode auf einem Digitalvoltmeter angezeigt, und die Spannung zwischen den Seiten wurde mit einem hochohmigen Elektrometer gemessen<sup>[10]</sup>. Der Luftdruck in der Zelle konnte von  $10^{-8}$  bis 1 atm variiert werden. Das Vorzeichen wurde so definiert, daß  $\Theta$  positiv ist, wenn die wärmere Elektrode der Pluspol ist. Vorversuche zeigten, daß die Kurven  $\Delta V$  gegen  $\Delta T$  durch den Koordinatenursprung verlaufen, so daß schnelle Messungen von  $\Theta$  ausgehend von einem einzigen  $\Delta T$ -Wert möglich waren. Weitere Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Wechselstromtechniken durchgeführt. Die Probe wurde ca. 12 h bei 1000 K in der Zelle getempert, um einen guten elektrischen Kontakt zwischen ihr und den Elektroden zu gewährleisten.

Die Leitfähigkeitskurven weisen bei 900 K einen Sprung auf, eine Abnahme um zwei Zehnerpotenzen mit sinkender Temperatur, was den Übergang von der Hochtemperaturphase  $\delta$  zur Tieftemperaturphase  $\beta$  anzeigen. Diese Umwandlung war sehr langsam, wenn die Probe einige Kelvin über oder unter 900 K gehalten wurde, so daß es mehrere Stunden dauerte, bis die Leitfähigkeit wieder einen konstanten Wert erreicht hatte.

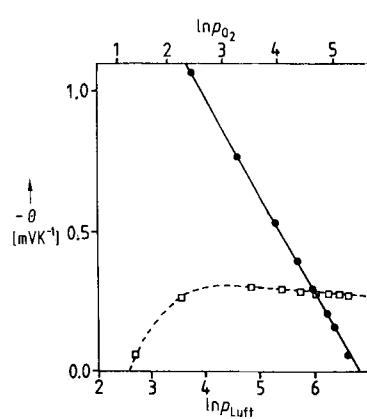


Abb. 2. Abhängigkeit der Thermokraft  $\Theta$  von  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1/60) vom Luftdruck  $p$  [Torr]. Quadrat:  $\delta$ -Phase bei 1033 K; Kreise:  $\beta$ -Phase bei 768 K.

Das Diagramm  $\Theta$  gegen  $\ln p_{\text{Luft}}$  einer Probe in der  $\delta$ -Phase bei 1033 K (Abb. 2) ähnelt sehr dem für reines  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit einer Steigung von  $1/4(R/F)$  bei hohem  $p_{\text{Luft}}$ , was für überwiegend ionische Leitung bei diesen Drücken spricht. Bei niedrigem  $p_{\text{Luft}}$  ändert die Steigung das Vorzeichen. Bei der  $\beta$ -Phase aber war das Ergebnis sehr überraschend.

Abbildung 2 zeigt eine typische Auftragung von  $\Theta$  gegen  $\ln p_{\text{Luft}}$  für eine Probe bei 768 K; die Steigung beträgt  $4.7(R/F)$ . Die Änderung der Thermokraft war reversibel und schnell (die Spannung nahm wenige Sekunden nach einer cyclischen Änderung von  $p_{\text{Luft}}$  wieder einen konstanten Wert an). Ähnliche Ergebnisse wurden herunter bis zu 573 K erhalten.

Wir wissen die Ursachen für den experimentell gefundenen Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und  $\ln p_{\text{Luft}}$  in der  $\beta$ -Phase nicht. Der Faktor 4.7 ist zu groß, als daß er mit irgendeiner einfachen Reaktion unter Beteiligung von gasförmigem  $\text{O}_2$  und Fehlstellen erklärt werden könnte. Das Phänomen hängt vermutlich mit dem Auftreten von Elektronenträgern in der Probe selbst oder an den Kontaktflächen Probe/Elektrode zusammen.

Auch wenn die Ursachen für die Befunde bei der  $\beta$ -Phase noch unklar sind, so lassen doch Größe, Geschwindigkeit und Reproduzierbarkeit der Änderung der Thermokraft bei einer Änderung des Luftdrucks Anwendungen bei der Sauerstoffmessung erwarten. Die hohe Empfindlichkeit fester Lösungen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  macht sie zu attraktiven Materialien für Sauerstoffsensoren und zu lohnenden Objekten künftiger Forschungen.

Eingegangen am 4. Juli 1988 [Z 2845]

- [1] W. C. Maskell, B. C. H. Steele, *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 475.
- [2] J. H. W. De Wit, T. Honders, G. H. J. Broers in P. Vashishta, J. N. M. Mundy, G. K. Shenoy (Hrsg.): *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier, New York 1979, S. 675.
- [3] W. Zhou, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 406 (1986) 173.
- [4] W. Zhou, D. A. Jefferson, M. Alario Franco, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 512.
- [5] W. Zhou, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 129.
- [6] A. Harriman, J. M. Thomas, W. Zhou, D. A. Jefferson, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 126.
- [7] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, University Press, Oxford 1984, S. 889.
- [8] A. R. Allnatt, P. W. M. Jacobs, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 260 (1961) 350.
- [9] A. R. Allnatt, P. W. M. Jacobs, *Chem. Rev.* 67 (1967) 681.
- [10] A. V. Chadwick, E.-S. Hammam, B. Zegiri, F. Beech, *Mater. Sci. Forum* 7 (1986) 317.

## Ein stabiles aminosubstituiertes Phosphaalkin\*\*

Von Rolf Appel\* und Michael Poppe

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Stabilisierung von bei Raumtemperatur beständigen Phosphaalkinen werden sperrige organische Reste benötigt<sup>[1a]</sup> wie Isopropyl, Methylcyclohexyl, Methylcyclopentyl, Neopentyl<sup>[1b]</sup>, *tert*-Butyl<sup>[2]</sup>, Tri-*tert*-butylphenyl<sup>[3]</sup>, Adamantyl<sup>[4]</sup> oder Triptycyl<sup>[5]</sup>. Mit kleinen Resten<sup>[6]</sup> oder mit Heteroatomen substituierte Phosphaalkine wie  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{P}^{[7]}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}^{[8]}$  sind instabil und können lediglich spektroskopisch charakterisiert werden. Die Existenz stabiler brom-, hydroxy- oder aminosubstituierter Phosphaalkine, die beschrieben wurden<sup>[9]</sup>, erscheint zweifelhaft<sup>[10]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß das stabile aminosubstituierte Phosphaalkin 3 durch NaOH-induzierte Abspaltung von Hexamethydisiloxan aus dem Addukt von Tris(trimethyl-

[\*] Prof. Dr. R. Appel, M. Poppe

Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 71. Mitteilung. – 70. Mitteilung: R. Appel, N. Siabalis, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.