

## Experimentelles

$\text{Cs}^+\text{XeF}_7^-$ : Reines  $\text{XeF}_6$  [18] wird im Überschuß im Vakuum (Edelstahlvakuum-apparatur) in ein Polyperfluorethen-propen (Teflon-FEP)-Rohr auf vorher erschmolzenes und unter Feuchtigkeitsschluß pulverisiertes  $\text{CsF}$  kondensiert. Nach Erwärmen auf 40° wird das  $\text{XeF}_6$  abgepumpt, das Kristallpulver durch kräftiges Schütteln zerkleinert, erneut  $\text{XeF}_6$  im Überschuß einkondensiert und die gesamte Prozedur wiederholt. Zügiges Abpumpen von überschüssigem  $\text{XeF}_6$  liefert gelbes  $\text{CsXeF}_7$ -Pulver; Elementaranalyse: gef.: Xe 34,49, F 34,0%, ber.: Xe 33,46, F 33,48%; Raman (fest):  $\tilde{\nu} = 627.5(10)$ ,  $555.5(100)$ ,  $504.5(10)$ ,  $485(3)$ ,  $459.5(15)$ ,  $342(3)$ ,  $275(3)$ ,  $207(3) \text{ cm}^{-1}$ .

50 mg  $\text{CsXeF}_7$  werden in ein FEP-Rohr gegeben und ca. 3 mL farbloses ( $\text{Br}_2$ - und  $\text{BrF}_3$ -freies)  $\text{BrF}_3$  einkondensiert. Nach dem Abschmelzen und kurzem Schütteln bei Raumtemperatur erhält man eine klare, gelbe Lösung. Unter Entfärbung der Lösung entsteht  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$ . Beim Abkühlen auf 4°C fällt  $\text{CsXeF}_7$  in ca. 12 h in Form großer, gelber Kristalle an. Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall ( $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) wird unter Kühlung und Schutzgas auf ein Enraf-Nonius-CAD-Vierkreisdiffraktometer montiert und bei  $-143^\circ\text{C}$  vermessen.  $a = 846.05(7) \text{ pm}$ ,  $V = 605.7(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198),  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $71.069 \text{ pm}$ ,  $\omega$ -Scan, 522 gemessene, 522 unabhängige, 518 benutzte Reflexe, Lorentz-Polarisations-Korrekturen,  $\Psi$ -Scan-Absorptionskorrektur,  $\mu = 11.68 \text{ mm}^{-1}$ , min./max. Korrektur 0.85/1.12, Strukturlösung mit dem Programm SHELXS 86 [19], Strukturverfeinerung mit SHELXS 93 [20], 29 Parameter,  $R_1 = 0.035$ ,  $wR_2 = 0.111$ , Extinktionskoeffizient  $0.007(2)$  [23].

$\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ : Reines  $\text{NO}_2\text{F}$  [21] und  $\text{XeF}_6$  werden in ein Teflon-FEP-Rohr im Molverhältnis 1:2 kondensiert. Nach dem Abschmelzen im Vakuum wird die Probe bei Raumtemperatur gelagert. Durch Sublimation kommt es zur Bildung von farblosen Kristallen, die sich unter dem Polarisationsmikroskop von denen des  $\text{XeF}_6$  und  $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$  unterscheiden:  $\text{XeF}_6$  ist optisch isotrop,  $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$  erscheint in Form quadratischer, dünner Plättchen, die aus vielen kleinen, stark irisierenden Einkristallen bestehen, während  $\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ -Einkristalle die Ebene des polarisierten Lichtes einheitlich drehen. Ein  $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$  großer Einkristall wird, wie für  $\text{CsXeF}_7$  beschrieben, bei  $-143^\circ$  montiert und vermessen.  $a = 1592.5(3)$ ,  $b = 754.5(2)$ ,  $c = 864.9(1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 94.77(1)^\circ$ ,  $V = 1035.7(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $C_2/m$  (Nr. 12),  $Z = 8$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$ , 1732 gemessene, 1671 unabhängige, 1474 benutzte Reflexe, Difabs-Absorptionskorrektur [22],  $\mu = 6.73 \text{ mm}^{-1}$ , min./max. Korrektur 0.92/1.12, 97 Parameter,  $R_1 = 0.025$ ,  $R_2 = 0.068$  [23].

Eingegangen am 21. Dezember 1995 [Z 8672]

**Stichworte:** Fluorverbindungen · Strukturaufklärung · Xenonverbindungen

- [1] H. Selig, A. Mootz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 3, 147–148.
- [2] N. Bartlett, K. M. Leary, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 82–97; K. Leary, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 775–779.
- [3] C. J. Adams, N. Bartlett, *Isr. J. Chem.* **1978**, 17, 114–125; F. Schreiner, D. W. Osborne, J. G. Malm, G. N. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4834–4851.
- [4] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 669–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 612–613; K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 331–337; K. Seppelt, N. Bartlett, *ibid.* **1977**, 436, 122–126; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 980–987.
- [5] P. A. Agron, C. H. Johnson, H. A. Levi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, 1, 145–148; R. D. Burbank, G. R. Jones, *Science* **1971**, 171, 485–487; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 43–48.
- [6] R. D. Peacock, H. Selig, I. Shelft, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2561–2567; J. H. Holloway, H. Selig, U. El-Gad, *ibid.* **1973**, 35, 3624–3625; G. J. Moody, H. Selig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, 2, 319–321; K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4111–4118.
- [7] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **1971**, 173, 1238–1239; A. Ellern, S. Adam, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1996**, 4, 398–402.
- [8] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1520–1562; T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 275–279; R. Marx, A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, R. M. Ibbeson, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 585–593; A. R. Mahjoub, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1036–1039; K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840; A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *ibid.* **1991**, 840–841; K. O. Christe, D. A. Dixon, A. R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2696–2706.
- [9] S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 461–463.
- [10] T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Science* **1994**, 263, 1265–1267.
- [11] J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1252–1259.
- [12] G. Brown, L. A. Walker, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 220–229.
- [13]  $\text{NO}^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ : Farbloser Kristall, hergestellt aus  $\text{NOF}$  und  $\text{XeF}_6$ ;  $a = 766.6(1)$ ,  $b = 773.3(1)$ ,  $c = 1600.8(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 91.81(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ .

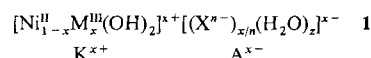
- [14] Eine kurze Zusammenfassung zur Struktur von  $\text{XeF}_6$  im gasförmigen Zustand: K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 167–202.
- [15] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 309–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 323–324.
- [16] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 261–265.
- [17] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1989**, 102, 1528–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1526–1527.
- [18] C. L. Cherrick, J. G. Malm, S. M. Williamson, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 258–260; N. Bartlett, F. O. Sladky in *Comprehensive Inorganic Chemistry, The Chemistry of Krypton, Xenon, and Radon, Vol. 1* (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Ençleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, S. 294.
- [19] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELX 93, Universität Göttingen, **1993**.
- [21] P. J. Bruna, J. E. Sicre, H. J. Shumasher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1542–1544.
- [22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404986 ( $\text{CsXeF}_7$ ) und CSD-404987 ( $\text{NO}_2^+\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ ) angefordert werden.

## Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}$ und $\text{Ni}^{\text{IV}}$ bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation eines eisensubstituierten Nickel(II)-hydroxids: über den direkten Zwei-Elektronen-Schritt $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{IV}} + 2 \text{e}^-$

Peter Axmann, Christina Freire Erdbrügger, Dieter H. Buss und Oskar Glemser\*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Nickel(II)-hydroxid kristallisiert in der Schichtstruktur des Brucits. Substituiert man partiell Nickel(II)-Ionen durch geeignete Metall(III)-Ionen, dann bilden sich nach Allmann<sup>[1]</sup> Doppelschichtstrukturen vom Pyroaurittyp mit der allgemeinen Formel **I** ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ , Phasenbreite des Pyroaurittyps) mit



den brucitartigen Kationenschichten  $\text{K}^{x+}$  und den dazwischenliegenden ungeordneten Anionenschichten  $\text{A}^{x-}$  ( $\text{X}$  = Anionen der verwendeten Metallsalze); die Kationen sind in  $\text{K}^{x+}$  statistisch verteilt<sup>[2]</sup>.

Durch Substitution mit  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,<sup>[3–5]</sup>,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,<sup>[4]</sup>,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,<sup>[5]</sup> und besonders  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen<sup>[6]</sup> sowie durch Variation der Anionen der Metallsalze, z.B.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ ,<sup>[4, 6c, 7]</sup>, konnten wir die elektrochemischen Eigenschaften von Nickelhydroxid im Hinblick auf die Verwendung als positive Elektrode für Sekundärzellen in alkalischem Elektrolyten verbessern<sup>[3–7]</sup>. Dabei erwies sich das Molverhältnis  $\text{Ni}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 4:1$  ( $x = 0.2$ ) als optimal<sup>[3, 8]</sup>. Auch die Substitution mit mehreren unterschiedlichen  $\text{M}^{\text{III}}$ -Ionen führte zum Erfolg<sup>[5b]</sup>.

[\*] Prof. Dr. Ing. O. Glemser, Dr. P. Axmann, Dr. D. H. Buss  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

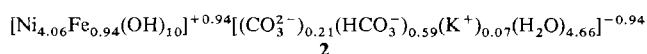
Dr. C. Freire Erdbrügger, Ammoniak-Labor, BASF AG, Ludwigshafen

[\*\*] Die eisensubstituierte Nickelhydroxidelektrode, 4. Mitteilung. – Prof. Dr. P. Güthlich und Dr. J. Ensling, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, danken wir für die Messung der Mößbauer-Spektren und deren Interpretation. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. H. C. Starck, Goslar, danken wir für Unterstützung. – 1.–3. Mitteilung: Lit. [6a–c].

Die bemerkenswerten elektrochemischen Eigenschaften der von uns erstmals beschriebenen Ni/Fe-Elektrode<sup>[4, 6]</sup> wurden von Delmas et al.<sup>[9]</sup> bestätigt. Beim elektrochemischen Redoxprozeß<sup>[10]</sup>, der als Protonen-Elektronen-Austauschreaktion zwischen den Schichten des Pyroaurittyps und des  $\gamma$ -NiOOH<sup>[11]</sup> verläuft, werden Faraday-Ausbeuten ermittelt, die größer sind als der theoretische Wert für den Ein-Elektronen-Schritt  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}} + 1\text{e}^-$ <sup>[12]</sup>. Dies weist auf die Bildung von  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ionen hin<sup>[13]</sup>.

Die Frage, ob bei diesem elektrochemischen Redoxprozeß auch die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen teilnehmen, konnte durch Messung von Mößbauer-Spektren<sup>[14]</sup> an  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -substituierten Nickelhydroxiden vom Pyroaurittyp mit Carbonat- sowie mit Sulfat- und Phosphat-Ionen erstmalig geklärt werden<sup>[4]</sup>.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen einer Elektrode aus eisen-substituiertem, carbonathaltigem Nickelhydroxid **2** vom Pyroaurittyp ( $\text{Ni/Fe/CO}_3$ ) in geladenem und in entladene Zustand mitgeteilt und diskutiert<sup>[15]</sup>.



Das Mößbauer-Spektrum der entladenen Elektrode (Abb. 1a) weist im wesentlichen zwei Absorptionslinien auf. Es läßt sich mit zwei Dubletts mit Isomerieverschiebungen  $\delta$  von

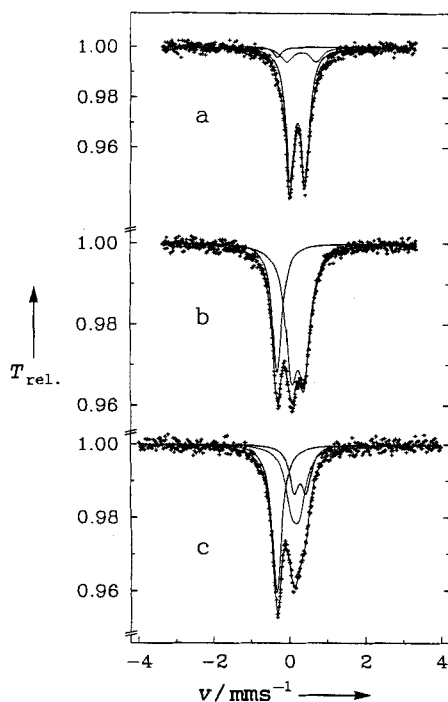


Abb. 1. Mößbauer-Spektren einer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -substituierten Pyroaurittyp-Elektrode,  $v$  = Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber,  $T_{\text{rel.}}$  = relative Transmission. a)  $\text{Ni/Fe/CO}_3$  (entladen), b)  $\text{Ni/Fe/CO}_3$  (geladen), c)  $\text{NiFe245}$  (geladen); alle Anpassungen nach Modell 3 (siehe Text).

+0.34 bzw. +0.44  $\text{mm s}^{-1}$ <sup>[16]</sup> anpassen, die charakteristisch für  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen im High-spin-Zustand sind, sowie mit einem wenig intensiven Singulett bei  $\delta = -0.18 \text{ mm s}^{-1}$ , auf dessen Deutung wir noch zurückkommen. Da beide Quadrupoldubletts kein Lorentz-Profil aufweisen, muß für diese bei der Anpassung eine Verteilung von Quadrupolaufspaltungen (jeweils mit Lorentz-Profil) bei der jeweiligen Isomerieverschiebung an-

genommen werden. Dies deutet auf mehrere Sorten von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen in etwas unterschiedlichen Positionen hin. Ähnliches wurde mit einer geladenen Elektrode festgestellt. Bei den in Tabelle 1 angegebenen Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_Q$  handelt es sich um die Maxima der Quadrupolverteilungen.

Tabelle 1. Mößbauer-Daten von geladenem und entladene  $\text{Ni/Fe/CO}_3$  sowie von  $\text{NiFe245}$ .

Probe	Modell	$\delta$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\Delta E_Q$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	Anteil [%]	$\chi^2$
$\text{Ni/Fe/CO}_3$ , geladen	1	+0.17	0.73	40	1.38
		+0.17	—	60	
	2	+0.52	—	40	1.26
		-0.01	0.37	60	
$\text{NiFe245}$	3	+0.34	0.34	70	1.13
		-0.19	—	30	
	3	+0.40	0.32	23	1.05
		+0.29	$\leq 0.20$	37	
$\text{Ni/Fe/CO}_3$ , entladen	3	-0.20	—	40	1.01
		+0.34	0.40	82	
	3	+0.44	0.70	14	
		-0.18	—	4	

Das typische Mößbauer-Spektrum einer geladenen Elektrode (Abb. 1b) zeigt Signale bei  $\delta = -0.19$ , +0.18 und +0.52  $\text{mm s}^{-1}$ . Es müssen mehrere Zuordnungsmodelle überprüft werden.

Modell 1: Die Signale werden einem Dublett und einem Singulett zugeordnet, beide mit  $\delta = +0.17 \text{ mm s}^{-1}$ , was mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$  im Low-spin-Zustand interpretiert werden kann. Dieses Modell weist allerdings im Vergleich zu den im folgenden diskutierten Modellen mit  $\chi^2 = 1.38$  den schlechtesten Anpassungsgrad auf. Durch den Vergleich mit dem Spektrum einer weiteren geladenen Elektrode mit ähnlichem mittleren Oxidationsgrad, aber deutlich stärkerer Ausprägung des Signals bei  $\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$  (in Probe  $\text{NiFe245}$ :  $\delta = -0.20 \text{ mm s}^{-1}$ , Abb. 1c) läßt sich die Gültigkeit dieses Modells ausschließen: Die beschriebene Anpassung kann hier nur unter Voraussetzung einer sehr starken Abweichung der Linienintensitäten im Quadrupoldublett angewendet werden. Dies ist aber selbst bei einem sehr großen Texturbeitrag unwahrscheinlich.

Modell 2: Die Signale werden mit einem Dublett bei  $\delta = -0.01$  und einem Singulett bei  $\delta = +0.52 \text{ mm s}^{-1}$  angepaßt. Mit  $\chi^2 = 1.26$  ist der Anpassungsgrad besser als der für Modell 1. Die Isomerieverschiebung  $\delta = -0.01 \text{ mm s}^{-1}$  ist typisch für  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  im Low-spin-Zustand<sup>[17]</sup>. Vom chemischen Gesichtspunkt ist das Vorliegen dieses Zustands wegen der zu erwartenden hohen kovalenten Anteile der  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -O-Bindung wahrscheinlicher als das der High-spin-Konfiguration. Für das Singulett kann allerdings keine sinnvolle Zuordnung getroffen werden. Seine Isomerieverschiebung liegt zwischen den für  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  typischen Werten ( $\delta = 0.33$ – $0.40$  bzw.  $1 \text{ mm s}^{-1}$ ), was einer Zunahme der Elektronendichte am Fe-Ion entspräche. Eine solche partielle Reduktion der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen ist in der stark oxidierenden Matrix des  $\gamma$ -NiOOH aber äußerst unwahrscheinlich, da  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in einer Hydroxid-Umgebung selbst ein starkes Reduktionsmittel ist. Dieses Modell scheidet daher auch aus.

In Modell 3 werden die Signale einem Singulett bei  $\delta = -0.19$  und einem Dublett bei  $\delta = +0.34 \text{ mm s}^{-1}$  zugeordnet. Dieses Modell zeigt mit  $\chi^2 = 1.13$  den besten Anpassungsgrad und läßt sich sehr gut auch auf das Spektrum der Vergleichselektrode  $\text{NiFe245}$  anwenden (Abb. 1c): Die Anpassung mit zwei Dubletts bei  $\delta = +0.40$  und  $+0.29 \text{ mm s}^{-1}$  sowie einem Singulett bei  $\delta = -0.20 \text{ mm s}^{-1}$  hat einen Anpassungsgrad von  $\chi^2 = 1.05$ . Die Signale bei +0.40 und  $+0.29 \text{ mm s}^{-1}$  lassen sich

als die von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen im High-spin-Zustand interpretieren, das Singulett bei  $-0.20 \text{ mm s}^{-1}$ , wie im folgenden beschrieben, als das von  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ . Während Modell 1 und 2 grundsätzliche Änderungen für alle Eisen-Ionen voraussetzen, betreffen die Änderungen nach Modell 3 nur einen Teil.

Die Modelle 1 und 2 wurden also ausgeschlossen, und Modell 3 als Grundlage für die Interpretation der geladenen Elektrode gewählt.

Die gemessene Isomerieverschiebung  $\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$  (Abb. 1b) ist nach Literaturdaten  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen<sup>[13, 18]</sup> im High-spin-Zustand<sup>[17]</sup> zuzuordnen. Diese liegen zu 30% in den geladenen  $\text{Ni}/\text{Fe}/\text{CO}_3$ -Elektroden vor. Aus dem Fehlen der Quadrupolaufspaltung muß auf nahezu unverzerrt-oktaedrische Symmetrie der Umgebung ( $O_h$ -Symmetrie des  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeders) geschlossen werden. Die restlichen 70% sind  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen, deren Mößbauer-Parameter sich nur wenig von denen der entladenen Elektrode unterscheiden. In entladener Zustand wurden bei mehreren Proben kleine Mengen an  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  (Singulett bei  $-0.18 \text{ mm s}^{-1}$ , Abb. 1a) nachgewiesen, die wahrscheinlich von geringen Anteilen an  $\gamma$ -NiOOH herrühren, das durch den Verlust des elektrischen Kontakts zum Ableitgerüst dem Entlade-prozeß nicht zugänglich war<sup>[19]</sup>. Bemerkenswert ist die Stabilität des  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ions in der geladenen Elektrode: Bei  $\text{Ni}_4/\text{Fe}/\text{SO}_4/\text{PO}_4$ -Proben war auch nach drei Monaten keine Abnahme des  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Gehalts festzustellen ( $T = 290 \text{ K}$ , Singulett bei  $\delta = -0.18 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Anteil 23%)<sup>[4]</sup>.

Nach den vorliegenden Messungen ist das Verhalten der geladenen Elektroden in zwei Punkten ungewöhnlich: 1) Zu erwarten ist für  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  die Low-spin-Konfiguration mit zwei ungepaarten Spins<sup>[20]</sup>. Unter bestimmten Bedingungen kann allerdings auch die seltenere High-spin-Konfiguration induziert werden<sup>[20]</sup>, wie in dem hier untersuchten Material. 2) Ungewöhnlich ist auch die hohe Symmetrie des  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeders<sup>[21]</sup>, da  $d^4$ -High-spin-Ionen zur Verzerrung ihrer Ligandensphäre neigen (Jahn-Teller-Stabilisierung), was eine beträchtliche Quadrupolaufspaltung für das entsprechende Signal im Mößbauer-Spektrum erwarten läßt<sup>[22, 23]</sup>. In unserem Fall liegt dagegen ein Singulett vor. Die Koordinationssphäre des  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  wird also hier nicht durch seine Elektronenkonfiguration bestimmt, sondern durch die Matrix, das  $\gamma$ -NiOOH. Dies ist dann möglich, wenn die Verzerrung der Ligandensphäre mehr Energie erfordert, als durch Jahn-Teller-Stabilisierung freigesetzt wird.

Die Mößbauer-Spektren lassen aber noch weitere Schlüsse zu: Zunächst können wir eine statistische Verteilung der vierwertigen Ionen im Gitter ausschließen, bei der sich  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen in ähnlicher Umgebung befinden würden, so daß auch das  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Signal eine deutliche Quadrupolaufspaltung aufweisen sollte. Auch eine Ladungsdelokalisierung zwischen Nickel-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen über das gesamte  $\gamma$ -NiOOH-Gitter würde für die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen zu ähnlichen Umgebungen und damit zu Signalen mit ähnlichen Quadrupolaufspaltungen führen und ist also ebenfalls nicht mit den gemessenen Mößbauer-Spektren zu vereinbaren.

Wir leiten daraus ab, daß im  $\gamma$ -NiOOH Domänen mit einer Nahordnung vorhanden sein müssen, die einem Teil der Fe-Ionen ein regulär-oktaedrisches Korsett aufzwingen und gleichzeitig die Überführung in den vierwertigen Zustand ermöglichen.

Wie kann man sich diese Umgebung vorstellen? Damit die  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen in regulär-oktaedrischer Ligandensphäre vorliegen können, sollten die direkt benachbarten Gitterplätze ebenfalls  $O_h$ -Symmetrie aufweisen. Innerhalb der Schicht kann das  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ion maximal sechs nächste kationische Nachbarn haben. Diese Gitterplätze sind bei dem gewählten  $\text{Ni}/\text{Fe}$ -Molverhältnis statistisch von Nickel-Ionen besetzt. Nehmen wir definierte Oxida-

tionsstufen der Nickel-Ionen an, so können in  $\gamma$ -NiOOH bei mittleren Ni-Oxidationsgraden von +3.0 bis +3.3<sup>[12]</sup> sowohl  $\text{Ni}^{\text{III}}$ - als auch  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ - und, wie noch aufgeführt,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen im Gitter auftreten.

Eine direkte Umgebung von sechs  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen ist auszuschließen, da ein rascher Elektronenaustausch zwischen  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  stattfinden würde. Eine Nahordnung, bei der die  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen sechs  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Ionen benachbart sind, ist ebenfalls nicht wahrscheinlich. Wegen seiner  $d^7$ -Konfiguration sollte das  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Ion Jahn-Teller-verzerrt sein, was der Bildung einer regulären Umgebung entgegensteht. Zudem hätten bei dem angegebenen mittleren Oxidationsgrad die verbleibenden  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen ähnliche Umgebungssymmetrie wie  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , was den Befunden aus den Mößbauer-Spektren widerspricht.

Unserer Ansicht nach müssen die  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen innerhalb der Schicht vollständig von  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ionen umgeben sein, da deren  $d^6$ -Low-spin-Konfiguration nicht zu einer Verzerrung der Koordinationssphäre beiträgt (Abb. 2). Nach diesem Domänenmodell

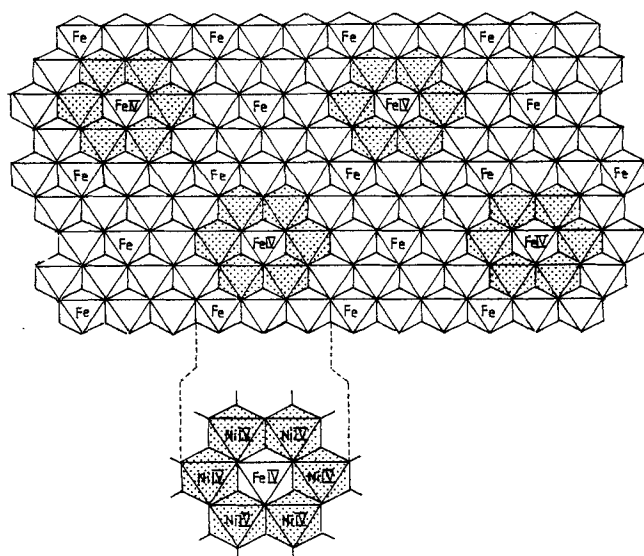


Abb. 2. Domänenmodell für die  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen in der  $\gamma$ -NiOOH Schicht.

läßt sich auch das Auftreten des High-spin-Zustands für  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  verstehen: Die hohe kontrapolarisierende Wirkung der  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Ionen mindert die Donorfähigkeit der Sauerstoff-Ionen gegenüber den Fe-Ionen, so daß die Fe-O-Bindung vergleichsweise ionischen Charakter hat. Gleichzeitig sind die  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -O-Bindungen wegen ihrer hohen kovalenten Anteile ausreichend stabil, um einer Verzerrung des  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeders entgegenzuwirken.

Eine andere Möglichkeit zur Deutung der fehlenden Jahn-Teller-Verzerrung im  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeder bietet das Theorem von Höck und Thomas<sup>[24]</sup>, nach dem in elektronisch stark delokalisierten Systemen eine vibronische Jahn-Teller-Kopplung unterdrückt werden kann, wenn die Breite der elektronischen Zustände größer ist als die zu erwartende Grundzustandsaufspaltung. Für  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Oxidmischkristalle ist dies bekannt<sup>[25]</sup> und trifft sicherlich auch für die hier postulierten Domänen zu<sup>[26]</sup>.

Eine solche Ladungshäufung mit sieben vierwertigen Ionen in direkter Nachbarschaft in einer Schichtstruktur ist ungewöhnlich. Ähnliche Anordnungen finden sich aber auch bei Ionen mit deutlich höheren Wertigkeiten: Im  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ -Ion<sup>[27]</sup>, einer vom  $\text{CdI}_2$ -Typ abgeleiteten Struktureinheit, die der angenommenen Domänenstruktur im  $\gamma$ -NiOOH sehr ähnlich ist, umschließen sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder ein  $\text{Te}^{\text{VI}}$ -Ion. Auch  $\text{K}_5[\text{I}(\text{Mo}_6\text{O}_{24})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[28]</sup> ist so aufgebaut.

Bekannte Daten stützen unsere Überlegungen zur Symmetrie der beteiligten Ionen. Corrigan et al.<sup>[29]</sup> nehmen aus Mößbauer- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen mit einem zu 10 Mol-% ( $x = 0.1$ ) eisensubstituierten Nickelhydroxid in geladenem Zustand an, daß sowohl Nickel- als auch Eisen-Ionen in hochsymmetrischer Umgebung vorliegen, was Kim et al.<sup>[30]</sup> anhand von Röntgenabsorptions(XAFS)-Untersuchungen bestätigen. Beide Gruppen stellten allerdings im Unterschied zu uns keine Bildung von  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  fest<sup>[31]</sup>.

Unter der Annahme definierter Ladungszustände gilt nach dem vorgeschlagenen Domänenmodell für die Gesamtmatrix folgendes: Damit alle  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen vollständig von  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  umgeben sind, darf das Absolutverhältnis  $\text{Ni}^{\text{IV}}:\text{Fe}^{\text{IV}} = 6:1$  (Grenzfall für isoliert vorliegende  $\text{Ni}_6\text{Fe}$ -Einheiten) nicht unterschritten werden (vgl. Abb. 2). Das  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Verhältnis in der oxidierten Form von **2** wurde aus den Mößbauer-spektroskopischen, elektrochemischen und elementaranalytischen Daten<sup>[15]</sup> ermittelt<sup>[32–35]</sup>.

Wenn, wie allgemein angenommen wird, die Nickel-Ionen in  $\gamma$ -NiOOH im drei- und im vierwertigen Zustand vorliegen ( $x\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot y\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ ), kann das für die Sechserkoordination erforderliche  $\text{Ni}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Verhältnis nicht eingestellt werden. Fast alle der aus vielen Versuchen ermittelten Werte liegen im Bereich von 2:1 bis 4:1, sind also nicht im Einklang mit dem Domänenmodell.

Schon früh wurde der direkte Zwei-Elektronen-Schritt  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{IV}} + 2e^-$  für die Redoxreaktion in Nickelhydroxid postuliert<sup>[36]</sup>. Der mittlere Oxidationsgrad verteilt sich danach auf die Ionen  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  ( $x\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot y\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ), und  $\text{Ni}^{\text{IV}}:\text{Fe}^{\text{IV}}$  liegt nun deutlich über dem erforderlichen Verhältnis von 6:1. Eine Unterschreitung ist erst bei  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Gehalten weit über 40% zu erwarten. Elektrochemisch konnten die hierfür erforderlichen hohen Ni-Oxidationsgrade allerdings nicht erreicht werden.

Unsere experimentellen Ergebnisse sind nach dem erstellten Domänenmodell am besten mit der Annahme zu erklären, daß ausschließlich  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen in der  $\gamma$ -NiOOH-Phase auftreten. Für den Redoxprozeß bedeutet dies, daß der direkte Zwei-Elektronen-Schritt stattfindet. Dies stimmt mit dem Befund überein, daß die Mößbauer-Parameter der nichtoxidierten Eisen-Ionen im  $\gamma$ -NiOOH im Vergleich zu denen beim Ausgangsmaterial, dem Pyroaurit, kaum verändert sind: Es liegen also noch überwiegend  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen in nächster Nachbarschaft vor.

Unsere Deutungen sind im Einklang mit Untersuchungen von Mansour et al.<sup>[37, 38]</sup>, nach deren Röntgenabsorptionsmessungen (XAFS) in unterschiedlichen Nickeloxidhydroxiden nur zwei unterschiedliche Ni-O-Bindungslängen festzustellen sind, die charakteristisch für  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sind. Das ausschließliche Auftreten von Ni in diesen beiden Oxidationsstufen nehmen auch Greaves et al.<sup>[39]</sup> an, die aus Pulver-Neutronenbeugungsaufnahmen die kristallographische und magnetische Struktur von  $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$  bestimmten. Daß diese Verbindung bei der elektrochemischen Oxidation in der Nickelhydroxidelektrode gebildet werden kann, wurde erstmals von Wohlfahrt-Mehrens et al.<sup>[40]</sup> röntgenographisch nachgewiesen. Thermodynamische Betrachtungen zum Zwei-Elektronen-Schritt sind bei Balej und Divisek zu finden<sup>[41]</sup>.

Auch die chemische Oxidation eines  $\text{Ni}_4\text{Al}_9\text{Fe}_{0.1}$ -Pyroaurits mit Peroxodisulfat in 9 M KOH führt, wie Mößbauer-Spektren zeigen, zur Bildung der hochsymmetrischen High-spin- $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Ionen zu einem Anteil von 31%. Mit einer elektrochemisch oxidierten Vergleichsprobe wurde ein  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Anteil von 35% erreicht<sup>[5b]</sup>. Somit ist die oxidierte Form von **2** das erste bei Raumtemperatur und in wäßrigem Medium hergestellte Oxid-Hydroxid mit  $\gamma$ -NiOOH-Struktur in dem  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  gemeinsam vorliegen.

Delmas et al.<sup>[9]</sup> stellten durch Mößbauer-spektroskopische und magnetische Messungen mit eisensubstituiertem  $\gamma$ -NiOOH das Auftreten von  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  im High-spin- und im Low-spin-Zustand fest. Die Proben wurden durch oxidierende Hydrolyse von Nickelaten  $\text{NaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  hergestellt. Für die jeweiligen Signale wurden merkwürdige Quadrupolaufspaltungen beschrieben. Die angegebenen Mößbauer-Parameter unterscheiden sich deutlich von den von uns bestimmten. Ein Versuch, die Spektren unserer Proben nach dem Modell von Delmas et al.<sup>[9]</sup> anzupassen, war allerdings nicht erfolgreich.

Eingegangen am 3. August 1995,  
veränderte Fassung am 20. Februar 1996 [Z 8279]

**Stichworte:** Elektrochemie · Mößbauer-Spektroskopie · Nickelverbindungen

- [1] R. Allmann, *Chimia* **1970**, 24, 99; H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.* **1973**, 39, 377.
- [2] Das allgemeine Strukturprinzip von Doppelschichtverbindungen mit den Schicht-Ionen  $[\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{OH})_z]^{2+}$  sieht Allmann [1] im Strukturtyp des Minerals Pyroaurit  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{CO}_3]^{2-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 3:1$  ( $x = 0.25$ ) verwirklicht. Dieses Verhältnis weisen auch andere Mineralien auf, die Allmann dem Pyroaurit zugeordnet. Nach C. F. Frondel (*Am. Mineral.* **1951**, 26, 295) und W. Hofmeister, H. von Platen (*Crystallogr. Rev.* **1992**, 3, 3) weisen die Doppelschichtstrukturen dieser Mineralien eine reguläre Stapelung der Schichten mit geordneter Kationenverteilung innerhalb der Schichten beim Verhältnis von  $\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 3:1$  bzw. 2:1 auf. Sie werden von den Autoren „Brucitite“ genannt. Bei gefällten Produkten stellten wir und andere aber keine diesbezüglichen Überstrukturlinien im Röntgendiagramm fest. Das kann auf die Fällungsmethode zurückgeführt werden, die zu schnell ist, um eine bestimmte Ordnung der Kationen zu ermöglichen (A. Mendibou, R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Mineral.* **1986**, 23, 819).
- [3] D. H. Buss, J. Bauer, W. Diembeck, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 81.
- [4] C. Freire Erdbrügger, Dissertation, Universität Göttingen, **1991**.
- [5] a) O. Glemser, P. Axmann (H. C. Starck GmbH & Co. KG), DE-B 4 323 997, **1993** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 137531]; b) P. Axmann, Dissertation, Universität Göttingen, **1994**.
- [6] a) O. Glemser, D. H. Buss, J. Bauer (Varta Batterie AG), DE-A 3 520 108 A1, **1985–1986**, US-A 4 696 875, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 106, 141186j]; b) O. Glemser, D. H. Buss, J. Bauer, H. Löw (Varta Batterie AG), DE-A 3 811 717 A1, **1988–1989**, weitere Patente in USA, Japan, Frankreich und Großbritannien [*Chem. Abstr.* **1990**, 112, 59733a]; c) O. Glemser, J. Bauer, D. H. Buss, H. J. Harms, H. Löw, *Power Sources*, **1989**, 12, 165.
- [7] Die Herstellung der Produkte durch computergesteuerte Fällung bei konstanter Temperatur (32 °C) und konstantem pH-Wert (12.5) sowie die Charakterisierung durch Elementaranalyse, Differentialthermoanalyse, Thermogravimetrie, Differentialthermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie sowie IR-, Debye-Scherrer- und Mößbauer-Spektroskopie ist ausführlich an anderer Stelle beschrieben, ebenso die elektrochemische Charakterisierung durch Messung der spezifischen Ladung  $Q$  [ $\text{mAh g}^{-1}$ ] in einer  $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Testzelle mit 30% KOH als Elektrolyt [4, 6c].
- [8] J. Bauer, D. H. Buss, H.-J. Harms, O. Glemser, *J. Elektrochem. Soc.* **1990**, 137, 173.
- [9] C. Delmas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 293, 15; L. Demourgues-Guerlou, L. Fournès, C. Delmas, *Solid State Ionics Proc. Symp. A2 Int. Conf. Adv. Mater.* **1991** **1992**, 109; *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 6, zit. Lit.
- [10] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in 9 M KOH mit einer  $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Gegenelektrode durchgeführt. Geladen wurde 11 h bei 50 mA, entladen bei 25 mA bis zu einer Spannung von 0 V (gegen  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ). Der Elektrodenpreßling enthielt 1.00 g redoxaktives Material, 0.25 g Graphit sowie 0.025 g Teflon und war in ein Nickelnetz eingepreßt.
- [11] O. Glemser, J. Einerhand, *Z. Anorg. Chem.* **1950**, 261, 26, 43; R. S. McEwen, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1782.
- [12] Beispiele für Faraday-Ausbeuten [4]:  $\text{Ni}/\text{Fe}/\text{CO}_3$ -Elektrode:  $N_F, \text{max} = 131\%$ .  $\text{Ni}/\text{Fe}/\text{SO}_4/\text{PO}_4$ -Elektrode:  $N_F, \text{max} = 130\%$ . Für den theoretischen Ein-Elektronen-Schritt  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}} + 1e^-$  ist  $N_F, \text{max} = 100\%$ . Die Beteiligung von Fe am Redoxprozeß ist hier nicht berücksichtigt. Aus den  $N_F$ -Werten wurde der mittlere Oxidationsgrad des Nickels zu 3.31 bestimmt [32, 34, 35].
- [13] In diesem Beitrag werden für die Ionen die formalen Ladungszahlen angegeben, welche die Bindung in der ionischen Grenzstruktur (vollständige Ladungstrennung) beschreiben. Die tatsächliche Ladung der Metall-Ionen kann als Folge kovalenter Bindungsanteile beträchtlich von dieser abweichen (vgl. hierzu auch Lit. [18]).
- [14] Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren wurden ex situ in Transmissionsgeometrie mit einer  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle einer Aktivität von 25 mCi und einer Absorberkonzentration von 3–6  $\text{mg cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur aufgenommen, die Geschwindigkeit wurde durch Messung einer  $\alpha$ -Fe-Folie geeicht.

- [15] Elementaranalyse: Ni: 40%, Fe: 8.8%, CO<sub>3</sub>: 8%, K: 0.47%. Der OH-Anteil der Hauptschicht wurde über die Zahl der Nickel- und Eisen-Ionen bestimmt:  $n_{\text{OH}} = 2(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Fe}})$ . Die IR-Spektren zeigen mit einer Carbonatbande ( $\tilde{\nu}_{\text{as}} = 1480 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer starken Hydrogencarbonatbande ( $\tilde{\nu}_{\text{s}} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ ) das Vorliegen beider Anionen an. Das Verhältnis von Carbonat zu Hydrogencarbonat in der Zwischenschicht wurde – unter Berücksichtigung der Kalium-Ionen – auf die Ladung der kationischen Bruciterschicht abgeglichen. Der Wassergehalt ergibt sich nach Abzug aller anderen Bestandteile. Die Röntgenpulveraufnahme (hexagonale Indizierung) ergab  $a = 3.1$ ,  $c = 23.3 \text{ Å}$ ; A. Mendioune und R. Schöllhorn (*Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 819) ermittelten  $a = 3.08$ ,  $c = 23.34 \text{ Å}$  für den Brucit mit Ni:Fe = 3:1.
- [16] Die Isomerieverschiebung  $\delta$  ist relativ zu  $\alpha$ -Eisen angegeben.
- [17] a) G. Demazeau, M. Pouchard, N. Chevreau, J. F. Colombet, M. Thomas, F. Menil, P. Hagenmüller, *J. Less. Common Met.* **1980**, *76*, 279: High-spin-Fe<sup>IV</sup> im Sr<sub>0.5</sub>La<sub>1.5</sub>Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>) bei  $\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$ ; b) G. Demazeau, Z. Li-Ming, L. Fournes, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 31: Für Fe finden die Autoren im Al<sub>0.5</sub>La<sub>1.5</sub>Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Typ; A = Erdalkalimetall)  $\delta = -0.14 \text{ mm s}^{-1}$ , die sie dem d<sup>4</sup>-High-spin-Zustand zuordnen, was durch Struktur- und magnetische Daten gestützt wird. Weitere Mößbauer-Daten für Low-spin-Fe<sup>IV</sup>-Ionen; c) P. Adler, *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 275: Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>:  $\delta = -0.017 \text{ mm s}^{-1}$ ; d) P. K. Gallagher, J. B. Mac Chesney, D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2429: SrFeO<sub>3</sub>:  $\delta = +0.054 \text{ mm s}^{-1}$ ; e) M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 923: CaFeO<sub>3</sub>:  $\delta = +0.073 \text{ mm s}^{-1}$ .
- [18] In SrFeO<sub>3</sub> liegt Eisen in formal vierwertigem Zustand vor. Nach Untersuchungen von A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 1561, ist die Bindungssituation als Folge des hohen Ladungstransfers über die Fe-O-Bindungen jedoch besser mit Fe<sup>3+</sup>-O<sup>-</sup> als mit Fe<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> zu beschreiben. Nach Demazeau [17a, b] ist für Fe in dieser Verbindung der Low-spin-Zustand anzunehmen. Die Mößbauer-Parameter ( $\delta = +0.054 \text{ mm s}^{-1}$ ) deuten darauf hin, daß der Rückbindungsanteil im SrFeO<sub>3</sub> einen stärkeren Einfluß hat als der in dem von uns beschriebenen Material ( $\delta = -0.19 \text{ mm s}^{-1}$ ). Durch Röntgenstrahl-angeregte Photoelektronen-Spektroskopie würde eine genauere Beschreibung dieses Sachverhalts ermöglicht, doch ist diese Methode für die von uns untersuchten stark wasserhaltigen Hydroxid-Verbindungen ungeeignet, da sich diese im Ultrahochvakuum zersetzen.
- [19] R. Barnard, C. F. Randall, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **1980**, *10*, 109.
- [20] G. Demazeau, N. Chevreau, L. Fournes, J.-L. Soubeyrou, Y. Takeda, M. Thomas, M. Pouchard, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 155.
- [21] Vgl. hierzu P. Güthlich, *Top. Appl. Phys.* **1975**, *53*; in O<sub>h</sub>-symmetrischem Ligandenfeld ist das vierte Elektron im e<sub>g</sub>-Orbitalsatz delokalisiert und trägt wie das Ligandenfeld nicht zum elektrischen Feldgradienten am Kernort bei.
- [22] In der entladenen Elektrode und ebenso im reinen Ausgangsmaterial (Pyroaurit) weist das Fe<sup>III</sup>-Signal eine Quadrupolaufspaltung auf. Die d<sup>5</sup>-High-spin-Konfiguration sollte mit ihren symmetrisch gefüllten Unterschalen nicht zur Quadrupolaufspaltung beitragen, so daß wir als Grund eine geringfügige Verzerrung des Oktaeders entlang der C<sub>3</sub>-Achse annehmen, wie sie in Schichtstrukturen auftreten kann.
- [23] Quadrupolaufspaltungen für High-spin-Fe<sup>IV</sup> siehe z.B. [17a]:  $\Delta E_Q = 1.10 \text{ mm s}^{-1}$ .
- [24] K.-H. Höck, N. Nickisch, H. Thomas, *Helv. Phys. Acta* **1983**, *56*, 237.
- [25] D. Reinen, U. Kesper, D. Belder, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 355.
- [26] Auch unter Annahme der Low-spin-Konfiguration für die am Cluster beteiligten Ionen würden kleine Oktaederverzerrungen von den elektronischen d-Zuständen nicht registriert, da die Breite dieser Zustände bei der starken Elektronendelokalisierung größer als die entsprechenden kleinen Symmetrieaufspaltungen wären. Hier sollte Mößbauer-spektroskopisch ebenfalls eine fast reguläre Oktaedersymmetrie festgestellt werden.
- [27] H. T. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3275.
- [28] H. Kondo, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 661.
- [29] D. A. Corrigan, R. S. Conell, C. A. Fierro, D. Scherson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5009.
- [30] S. Kim, D. A. Tryk, M. R. Antonio, R. Carr, D. Scherson, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10269.
- [31] Corrigan et al. [29] bestimmten für Fe<sup>III</sup>  $\delta = +0.22 \text{ mm s}^{-1}$ . Die von uns ermittelten Werte  $\delta = -0.18$  bis  $-0.20 \text{ mm s}^{-1}$  sind unzweifelhaft Fe<sup>IV</sup> zuzuordnen.
- [32] Die relativen Fe<sup>IV</sup>-Gehalte erhält man aus den Mößbauer-Spektren. Über den elementaranalytisch bestimmten Eisengehalt der Elektrode kann hieraus der Anteil der Eisen-Ionen am Entladeprozeß Fe<sup>IV</sup> + e<sup>-</sup> → Fe<sup>III</sup> (Q<sub>Fe</sub>) wie folgt bestimmt werden: 1.00 g redoxaktives Material der Probe enthalten 0.088 g (8.8%,  $n = 1.576 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) Fe-Ionen, was bei vollständiger Umsetzung nach Fe<sup>IV</sup> + 1 e<sup>-</sup> → Fe<sup>III</sup> einem Ladungsanteil von  $Q_{100\% \text{ Fe}} = n \cdot z \cdot F = 42.2 \text{ mAh g}^{-1}$  entspricht ( $z = 1$  und  $F = 26803 \text{ mAh mol}^{-1}$ ). Nehmen, wie Mößbauer-spektroskopisch bestimmt, z.B. 30% Fe am Redoxprozeß teil, entspricht dies einem Anteil von  $12.7 \text{ mAh g}^{-1}$  an der elektrochemisch bestimmten Gesamtladungsmenge.
- [33] Die direkte galvanostatische Bestimmung der Ladungsmenge einer vollständig geladenen Elektrode aus dem Ladevorgang ist nicht möglich. Ein nicht erfäßbarer Teil der Ladung geht durch die parallel ablaufende Elektrolytzersetzung unter Sauerstoffentwicklung verloren. Aus diesem Grund läßt sich in guter Näherung für die Ladungsmenge die Entladekapazität des vorangegangenen Cyclus annehmen: In dem untersuchten Cyclenbereich 5–7 sind die aufeinanderfolgenden Kapazitätswerte nahezu gleich (Abweichungen < 1%).
- [34] Um den Anteil der Nickel-Ionen am Entladeprozeß (Q<sub>Ni</sub>) zu ermitteln, zieht man den Beitrag der Fe<sup>IV</sup>-Ionen [32] von der elektrochemisch gemessenen Gesamtladungsmenge (Q<sub>Ni+Fe</sub> = 247.0 mAh g<sup>-1</sup>; vgl. Lit. [33]) ab. Man erhält so für den Nickelanteil einen Wert von  $Q_{\text{Ni}} = Q_{\text{Ni+Fe}} - Q_{\text{Fe}} = (247.0 - 12.7) \text{ mAh g}^{-1} = 234.3 \text{ mAh g}^{-1}$ .
- [35] Bezieht man Q<sub>Ni</sub> auf den theoretischen Kapazitätswert bei 100% Ausnutzung des Ein-Elektronen-Schritts Ni<sup>III</sup> + e<sup>-</sup> → Ni<sup>II</sup> (Q<sub>100%, Ni</sub>), so ergibt sich die pro Nickel-Ion im Durchschnitt ausgetauschte Ladungsmenge wie folgt: 1.00 g aktive Masse enthalten 0.40 g (40%,  $n = 6.81 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) Nickel-Ionen, was für den theoretischen Ein-Elektronen-Schritt einer Ladungsmenge von  $Q_{100\%, \text{Ni}} = 182.6 \text{ mAh g}^{-1}$  entspricht. Die pro Nickel-Ion ausgetauschte Ladung beträgt dann  $Q_{\text{Ni}}/Q_{100\%, \text{Ni}} = 234.3/182.6 = 1.28$ , woraus sich ein mittlerer Ni-Oxidationsgrad +3.28 ergibt. Aus der Verteilung des mittleren Oxidationsgrades auf Ionen in definierten Ladungszuständen können der relative Anteil an Ni<sup>IV</sup> und unter Berücksichtigung des analytischen Ni/Fe-Verhältnisses das Ni<sup>IV</sup>/Fe<sup>IV</sup>-Absolutverhältnis berechnet werden.
- [36] F. Foerster, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1907**, *28*, 414; O. Glemser, *J. Electrochem. Soc. (Miami Beach, FL)*, **1994**, *94*, 2.
- [37] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Extended Abstr. Pap. 186th Meeting Electrochem. Soc. (Miami Beach, FL)*, **1994**, *94*, 2.
- [38] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Physica B (Amsterdam)* **1995**, *208*–209, 583.
- [39] C. Greaves, A. M. Malsbury, M. A. Thomas, *Solid State Ionics* **1986**, *18*–19, 763.
- [40] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, eingereicht.
- [41] J. Balej, J. Divisek, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 929, 933.

## Strukturvielfalt bei Alkalimetallphospholiden: eine Kalocen-artige Struktur

Frédéric Paul, Duncan Carmichael, Louis Ricard und François Mathey\*

Alkalimetallcyclopentadienide treten in vier Strukturformen auf<sup>[1]</sup>. In der Regel liegen verbrückende η<sup>5</sup>-Cp-Ringe innerhalb einer Polymerkette vor, was normalerweise zu geringer Löslichkeit führt. Diese Struktur kann durch ein Donorlösungsmittel (Solv.) aufgebrochen werden, wobei monomere Halbsandwich-Verbindungen der Formel [CpM(Solv.)<sub>n</sub>] entstehen. Die interessanteste Strukturform, der anionische Sandwichkomplex [Cp<sub>2</sub>M]<sup>-</sup>, wurde vor kurzem in Form der Lithiumverbindung kristallographisch charakterisiert<sup>[2]</sup>. A priori ist bei den Alkalimetallverbindungen der anionischen Phospholide (Phosphacyclopentadienide) dieselbe Strukturvielfalt zu erwarten. Bisher wurde jedoch nur Lithiumtetramethylphospholid kristallographisch charakterisiert. Es hat – nach Kristallisation in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin – eine Halbsandwichstruktur<sup>[3]</sup>. Vor einiger Zeit untersuchten wir eine Reihe konformativ beweglicher Tetraphosphol-Makrocyclen<sup>[4]</sup> und erzeugten dabei in situ die Phospholid-Ionen **2** und **3** (Schema 1), indem eine oder zwei der P-P-Bindungen des Phosphol-Tetramers („P<sub>4</sub>“) I gelöst wurden. Da wir an der Verwendung dieser Phospholide als Liganden interessiert sind, brauchten wir genaue Auskunft über ihre Struktur.

Die Verbindung **2** wurde wie beschrieben<sup>[4]</sup> synthetisiert, aus 1,2-Dimethoxyethan umkristallisiert, und frei von „P<sub>2</sub>“Na<sub>2</sub> erhalten. Die Struktur des DME-Addukts [2 · (DME)<sub>2</sub>] ist in Abbildung 1 gezeigt. [2 · (DME)<sub>2</sub>] ist – wie die tetramere Ausgangs-

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. F. Paul, Dr. D. Carmichael, Dr. L. Ricard  
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“  
URA 1499 CNRS, DCPH  
Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Téléfax: Int. +1/69 33 39 90