

tris(trimethylsilyl)cyclopentadienon (10), Bromierung von (9) bei 0°C und HBr-Eliminierung das stellungsisomere Bromdienon (11).

Die vierte Trimethylsilylgruppe kann durch Umsetzung des reaktiven Michael-Acceptors (11)<sup>[9a]</sup> mit LiSiMe<sub>3</sub> unter Zusatz von CuI<sup>[9b]</sup> eingeführt werden.

Das so erhaltene Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon (12) verhält sich bei photochemischer Anregung völlig anders als das analoge vierfach *tert*-butylsubstituierte Derivat<sup>[5b]</sup>. Endprodukt der Photolyse (Hg-Niederdrucklampe, Rigsolve-Matrix, 77 K, 200 h) ist nicht das Tetraederan (15)<sup>[10]</sup>, sondern Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien (13) (65%)<sup>[11]</sup>. Bei Bestrahlung in einer Argon-Matrix (10 K, 35 h) mit 313 nm-Licht läßt sich das Allenylketen (14) (IR: 1890, 2080 cm<sup>-1</sup>) als Zwischenprodukt nachweisen. Wird bei der Wellenlänge 254 nm (10 K, 10 h) weiterbelichtet, entsteht daraus unter CO-Abspaltung das Butatrien (13) (1543 cm<sup>-1</sup>).

Mit den neuen Trimethylsilylverbindungen (9) und (12) stehen erstmals bei Raumtemperatur beständige Cyclopentadienon-Äquivalente als Synthese zur Verfügung.

Eingegangen am 22. Januar,  
ergänzt am 29. Mai 1981 [Z 908]

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, L. H. Franz, noch unveröffentlicht. IR-Spektrum von (4): 1727, 1724, 1332, 1136, 822, 632 cm<sup>-1</sup> (vgl. G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem.* 88, 252 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 226 (1976); Fußnote [13]). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  = 195 (st), 360 (vw) nm.
- [2] K. Hafner, K. Goliasch, *Chem. Ber.* 94, 2909 (1961); V. Osterthun, E. Winterfeldt, *ibid.* 110, 146 (1977). – Prof. Winterfeldt danken wir für eine Probe von (3).
- [3] Cyclopentadienon (4) dimerisiert schon beim Auftauen der Argonmatrix. Frühere Angaben (O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *Chem. Commun.* 1971, 770), wonach (4) bei 77 K in kondensierter Phase erhalten wurde, konnten wir nicht bestätigen: Aufdampfen ohne Argon auf ein 10 K kaltes Fenster ergab zwar monomeres (4), bei 77 K wurde jedoch hauptsächlich das Dimer registriert.
- [4] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92, 1057 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1023 (1980).
- [5] In Analogie zu a) G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* 90, 551 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 519 (1978); b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *ibid.* 90, 552 (1978) bzw. 17, 520 (1978).
- [6] a) I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* 111, 523 (1978); b) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 86, C 27 (1975).
- [7] a) Herstellung nach D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* 37, 45 (1972); b) Addition von (5) an Maleinsäureanhydrid: K. Birkofer, D. Eichstädt, *ibid.* 145, C 29 (1978).
- [8] Eine entsprechende Photoreaktion ist in der Tri-*tert*-butyl-Reihe bekannt: G. Maier, A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 85, 1056 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1015 (1973).
- [9] a) G. Stork, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6152 (1973); b) D. J. Alger, I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 177.
- [10] Kraftfeld-Rechnungen zeigen, daß bei vierfacher Substitution mit Trimethylsilylgruppen der „Korsetteffekt“<sup>[5b]</sup> zur Stabilisierung des Tetraedergerüsts nicht mehr ausreicht. Der Trimethylsilyl- ist zwar größer als der *tert*-Butylrest, entscheidend ist aber der größere Abstand zwischen Si- und Ring-C-Atom (K. Mislow, persönliche Mitteilung).
- [11] Identifiziert durch Vergleich mit authentischer Substanz: J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2768 (1979).

## [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup>: Ein 1900 pm langes, hexameres Anion

Von Hans-Jörg Deiseroth und Han Fu-Son<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion von Caesium mit Galliummonoselenid führt – ähnlich wie wir es kürzlich auch im analogen Sy-

stem Rubidium/Indiummonosulfid gefunden haben<sup>[1a]</sup> – zu einer unerwarteten Disproportionierung des Monochalkogenids. Dabei entsteht aus Cs und GaSe neben elementarem Gallium ein ternäres Selenid des dreiwertigen Galliums mit der Zusammensetzung Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>. Die Kristallstruktur dieses Feststoffs zeichnet sich durch das bisher unbekannte lineare, ca. 1900 pm lange, hexamere Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> aus und ist unseres Wissens die erste ternäre Verbindung im System Cs/Ga/Se, deren Aufbau an Einkristallen untersucht wurde.

Zur Herstellung der neuen Verbindung werden Cs und GaSe im Molverhältnis 1:1 nach schon früher beschriebenem<sup>[1a]</sup> Verfahren bei 200°C (24 h) umgesetzt<sup>[1b]</sup>. Das bei 750°C flüssige Reaktionsgemisch wird zur vollständigen Homogenisierung 1 h bei dieser Temperatur belassen, dann langsam (2°C/h) auf 580°C abgekühlt und noch 24 h bei 580°C getempert. Das Produkt besteht überwiegend aus blaßgelb durchscheinenden, blättchenförmigen Kristallen von Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>, die mit Tröpfchen von metallischem Ga durchsetzt sind und sich an Luft unter Braunfärbung zersetzen. DTA-Abkühlendiagramme zeigen bei 610°C ein scharfes Signal (exotherm), das der Kristallisation der ternären Verbindung zuzuordnen ist. Vermutlich ist Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub> im System Cs<sub>2</sub>Se/Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thermodynamisch stabil.

Das auffälligste Strukturelement dieser Verbindung ist das Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup>, das sich aus sechs linear kantenverknüpften GaSe<sub>4</sub>-Tetraedern zusammensetzt. Diese ungewöhnlich langen diskreten Anionen mit der Punktsymmetrie C<sub>2h</sub> sind im Kristall längs [10 $\bar{1}$ ] orientiert (Abb. 1). Atomabstände und Winkel der individuellen GaSe<sub>4</sub>-Tetraeder entsprechen in der Größenordnung den beim TiGaSe<sub>2</sub><sup>[2]</sup> gefundenen Werten. Die spezielle Geometrie der begrenzten Kantenverknüpfung führt beim hexameren [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> jedoch zu deutlichen Abstufungen vom Zentrum zu den beiden Enden des Anions hin. Die Koordination der Kationen Cs<sup>+</sup> ist durch mittlere Cs–Se-Abstände zwischen 359 und 388 pm gekennzeichnet (KZ: 5–8).

[Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> repräsentiert strukturell ein Bindeglied zwischen den eindimensional-unendlich kantenverknüpften

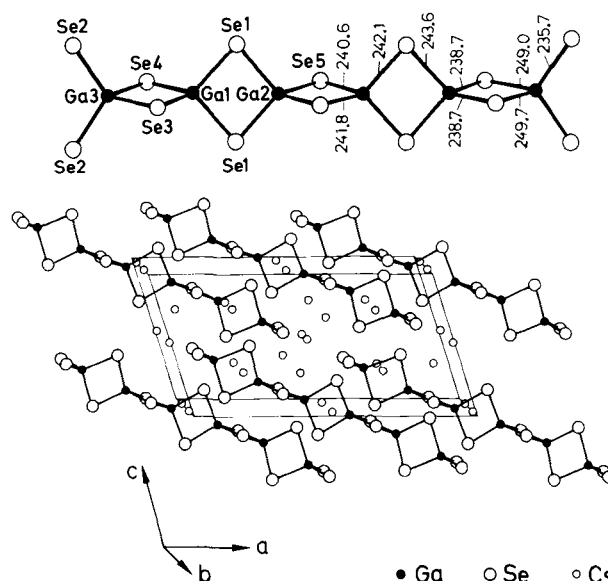


Abb. 1. Anion [Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> (Abstände in pm) und Projektion der Atomanordnung in Cs<sub>10</sub>Ga<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>. Kristallographische Daten (T = 293 K): C<sub>2</sub>/m, a = 1823.3(7), b = 1288.9(5), c = 966.8(3) pm,  $\beta$  = 108.20(3)°, Z = 2; R = 0.047, R<sub>w</sub> = 0.053 (1907 Reflexe mit I > 2σ(I)). Die Ga–Ga-Abstände betragen: Ga<sub>2</sub>–Ga<sub>2</sub> 313.9, Ga<sub>1</sub>–Ga<sub>2</sub> 317.8, Ga<sub>1</sub>–Ga<sub>3</sub> 323.0 pm.

[\*] Dr. H.-J. Deiseroth [\*], Dr. Han Fu-Son [<sup>+</sup>]  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[<sup>+</sup>] Korrespondenzautor.

[<sup>+</sup> <sup>+</sup>] Permanente Adresse:

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing (China).

Tetraederketten vom Typ  $\text{SiS}_2$  und isolierten Doppeltetraedern wie in  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Bisher wurden größere oligomere Chalkogeno-Anionen von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe nur aus wäßriger Lösung erhalten. Diese besitzen aber ausschließlich adamantanartigen Aufbau mit eckenverknüpften  $\text{MX}_4$ -Tetraedern, wie z. B.  $[\text{In}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ <sup>[3]</sup>, und nicht die beim  $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$  gefundene begrenzte eindimensionale Kantenverknüpfung. Vergleichbar mit  $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$  ist allenfalls das lineare, tetramere  $[\text{Zn}_4\text{O}_8]^{8-}$  in  $\text{Rb}_2\text{ZnO}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{ZnO}_2$ <sup>[4]</sup>.

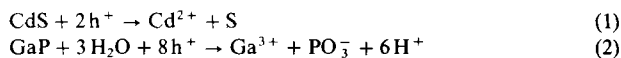
Eingegangen am 12. März 1981 [Z 900]

- [1] a) H. J. Deiseroth, Z. Naturforsch. B 35, 953 (1980); b) Herrn F. Kögel danken wir für präparative Mitarbeit.  
 [2] D. Müller, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 258 (1978).  
 [3] B. Krebs, H. J. Wallstab, D. Voelker, Collect. Abstr. 6th Eur. Crystallogr. Meeting, Barcelona 1980, I-D-24.  
 [4] K. R. Wambach, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 30 (1978).

### Wasserspaltung durch Bestrahlung kolloidaler CdS-Lösungen mit sichtbarem Licht; Unterdrückung der Photokorrosion durch $\text{RuO}_2$ <sup>[\*]</sup>

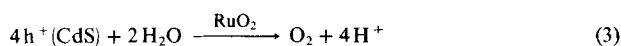
Von Kuppaswamy Kalyanasundaram, Enrico Borgarello,  
 Dung Duonghong und Michael Grätzel<sup>[\*]</sup>

Die Umwandlung von Licht in Elektrizität oder chemische Brennstoffe mit photoelektrochemischen Systemen, die Halbleiterelektroden enthalten, steht im Brennpunkt vieler aktueller Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Ein schwieriges Hindernis für die Verwendung von Materialien mit Valenzbandlücken, die zur Ausnutzung von Solarenergie geeignet sind, ist deren inhärente Instabilität. Beispielsweise zersetzen sich n-CdS oder GaP unter Lichteinwirkung<sup>[2]</sup>. Löcher ( $h^+$ ), die im Valenzband des Halbleiters bei Belichtung erzeugt werden, wandern zur Oberfläche, wo Photokorrosion stattfindet:



Diese unerwünschten Prozesse können durch Zugabe eines Reduktionsmittels – z. B.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  oder Hydrochinon<sup>[3]</sup> – unterdrückt werden, da das Loch in der Grenzschicht Halbleiter/Elektrolyt abgefangen wird, bevor Zersetzung eintreten kann. Jedoch erfordert der Lochtransport über die Grenzschicht große Treibkraft und verbraucht deshalb einen hohen Anteil der absorbierten Lichtenergie.

Bei Untersuchungen an mikroheterogenen Systemen, die imstande sind, Wasser mit sichtbarem Licht in  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu spalten<sup>[4a]</sup>, entdeckten wir, daß ultradünne Beschichtung von CdS-Partikeln mit  $\text{RuO}_2$  zur Unterdrückung der Photokorrosion führt<sup>[4b]</sup>: Reaktion (1) wird durch Wasseroxidation ersetzt.



[\*] Prof. Dr. M. Grätzel, Dr. K. Kalyanasundaram, Dr. E. Borgarello, Dipl.-Chem. D. Duonghong, Institut de Chimie Physique, École Polytechnique Fédérale, Ecublens, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und der Fa. Ciba-Geigy, Basel, unterstützt.

Wir berichten nun über die Herstellung und das Verhalten kolloidaler CdS-Mikroelektroden, die sich durch eine überraschend hohe Aktivität als Wasserspaltungskatalysatoren auszeichnen.

Die Fällung von CdS aus einer wäßrigen  $\text{Cd}^{2+}$ -Lösung durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymeren ergibt ein völlig durchsichtiges, intensiv gelb gefärbtes Sol, dessen Absorptionsspektrum Abbildung 1 zeigt. Beachtenswert ist die obere Bandengrenze, deren Lage (520 nm) genau mit der 2.4 eV-Bandlücke von CdS zusammenfällt; die im kürzerwelligen Bereich folgende steile Absorptionskante ist typisch für elektronische Übergänge in Halbleitermaterialien<sup>[5]</sup>. Aus diesen Merkmalen kann geschlossen werden, daß mikrokristalline CdS-Partikeln kolloidaler Dimension in Lösung anwesend sind.

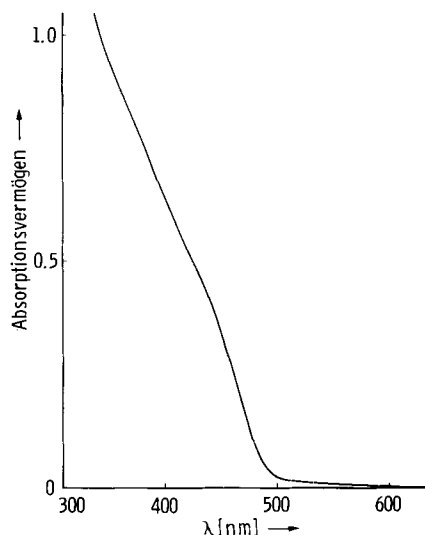


Abb. 1. Absorptionsspektrum einer kolloidalen CdS-Lösung (330 mg/L), optische Weglänge 0.2 cm.

Die CdS-Teilchen selbst eignen sich nicht zur photochemischen Wasserspaltung, aktive Katalysatoren werden erst nach ihrer Beladung mit Pt und  $\text{RuO}_2$  erhalten<sup>[6]</sup>. Fortwährende Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 400$  nm) ist an solchen kolloidalen Lösungen zu beobachten, z. B. entstehen aus 25 mL Lösung (2.75 mg CdS, 1.0 oder 0.5 mg Pt, 0.2 mg  $\text{RuO}_2$ ) nach 44 h Bestrahlungsdauer 2.8 mL  $\text{H}_2$  und 1.4 mL  $\text{O}_2$  (vgl. Abb. 2); dies entspricht „Turnover“-Zahlen von 6, 25 bzw. 85 für CdS, Pt und  $\text{RuO}_2$ . Offensichtlich ist die Reaktion katalytisch in bezug auf alle drei Bestandteile. Insbesondere findet keine photochemische Zersetzung von CdS statt. Um dieses überraschende und wichtige Ergebnis zu bestätigen, wurde die  $\text{Cd}^{2+}$ -Konzentration vor und nach 72 h Photolyse polarographisch bestimmt: Es war keinerlei Zunahme der Ionenkonzentration feststellbar, was eine nennenswerte Beteiligung von Reaktion (1) am Photoprozeß ausschließt. Da andererseits die photoinduzierte Bildung von Sauerstoff zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, muß die Wasseroxidation ausschließlich und auf Kosten der Photokorrosion ablaufen.

Weitere Experimente zeigten, daß die Stabilisierung der CdS-Partikeln durch  $\text{RuO}_2$  bewirkt wird. Sind die Teilchen nur mit Pt beladen, so zersetzt sich CdS rasch unter Schwefelbildung. Einen ähnlichen Effekt beobachteten wir an kommerziellen CdS-Dispersionen<sup>[4b]</sup>.

Die Reaktionstemperatur hat großen Einfluß auf die Effizienz der lichtinduzierten Wasserspaltung. So verläuft die