

steht^[5]; dieses enthält die bis dahin unbekannte hexagonale Cu₆-Einheit, die zwei (triphos)CoP₃-Fragmente verknüpft^[5]. Wir beschreiben hier die Umsetzung von (triphos)IrP₃^[6] mit CuBr (Molverhältnis 1:2), bei der eine neuartige ionische Verbindung, [(triphos)IrP₃]₃Cu₅Br₄]CuBr₂, gebildet wird.

Rührt man eine Suspension von 1 mmol CuBr in 10 mL CH₂Cl₂ mit 30 mL einer CH₂Cl₂-Lösung von 0.5 mmol (triphos)IrP₃ 30 min bei Raumtemperatur, so erhält man nach Verdampfen des Solvens orange Kristalle, die sich aus Nitroethan/*n*-Butanol umkristallisieren lassen. Die an der Luft beständige Verbindung ist in Nitroethan ein 1:1-Elektrolyt.

Das Gerüst des Clusterkations (Fig. 1) hat eine pseudo-dreizählige Symmetrieachse (Fig. 2); drei (triphos)IrP₃-Einheiten werden über die P₃-Gruppen an das zentrale Cu₅Br₄-Skelett gebunden. Die fünf Cu-Atome befinden sich an den Spitzen einer verzerrten trigonalen Bipyramide; die oberen Kanten sind viel länger als die unteren und äquatorialen. Die drei unteren Kanten der Cu₅-Bipyramide sind von je einem Br-Atom überbrückt; die oberen Flächen sind unsymmetrisch von den P₃-Gruppen der (triphos)IrP₃-Einheiten überdacht.

Die Cu-Atome im Clusterkation sind in dreierlei Weise koordiniert: Das Cu-Atom an der unteren Spitze ist trigonal-planar von drei Br-Atomen umgeben; die Abweichung des Cu-Atoms aus der Br₃-Ebene beträgt 0.08 Å. Die drei äquatorialen Cu-Atome sind tetraedrisch von einem verbrückenden Br-Atom und drei P-Atomen (von zwei P₃-Gruppen) koordiniert. Das apicale fünfte Cu-Atom hat ebenfalls tetraedrische Umgebung (terminales Br-Atom und drei P-Atome von drei P₃-Gruppen). Das Anion CuBr₂⁻ ist nahezu linear (BrCuBr = 178.4(3)°).

Eingegangen am 7. März,
in veränderter Fassung am 11. April 1983 [Z 305]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 718–725

- [3] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550; Übersicht: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
[5] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 229.
[6] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) L 543.

Topotaktische Redox- und Austauschreaktionen von Ruthenium(III)-halogeniden

Von Robert Schöllhorn*, Robert Steffen und Klaus Wagner

Zahlreiche Übergangsmetallchalkogenide haben niederdimensionale Strukturen, die sich als Wirtgitter für reversible Einlagerungsreaktionen unter Elektronen/Ionen-Transfer eignen^[1,2]. Wir berichten über entsprechende Reaktionen von α-RuCl₃ (Schichtengitter) und RuBr₃ (Kettengitter), die zeigen, daß auch binäre Metallhalogenide die dafür erforderlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften aufweisen können.

α-RuCl₃ ist ein anisotroper Halbleiter mit einer Struktur vom AlCl₃-Typ^[3], in die sich solvatisierte sowie unsolvatisierte Gastionen mit chemischen oder elektrochemischen Methoden einlagern lassen. Kathodische Reduktion von α-RuCl₃ in wäßrigen Elektrolyten, die Alkali- oder Übergangsmetallionen enthalten, führt zur Aufnahme solvatisierter Ionen in die van-der-Waals-Lücke zwischen

den (RuCl₃)_∞-Schichten und einer entsprechenden Zunahme des Schichtabstandes *d* (Tabelle 1).

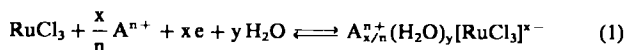


Tabelle 1. Einlagerungsverbindungen von α-RuCl₃: Abhängigkeit des Schichtabstandes *d* von der Gastphase [Atomionen hydratisiert oder mit Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Formamid (FA) solvatisiert; Molekülionen unsolvatisiert, Cp = Cyclopentadienylligand]; im leeren Wirtgitter beträgt *d* = 573 pm.

Gastkation	<i>d</i> [pm]	Gastkation	<i>d</i> [pm]	Gastkation	<i>d</i> [pm]
Li ⁺	1103	Mg ²⁺	1118	Zn ²⁺	1078
Na ⁺	1115	Ca ²⁺	1125	Cd ²⁺	1132
K ⁺	826	Sr ²⁺	1136	Na ⁺ /DMSO	1598
Rb ⁺	828	Mn ²⁺	1096	Na ⁺ /FA	1592
Cs ⁺	870	Co ²⁺	1075	Cp ₂ Co ⁺	1085
NH ₄ ⁺	828	Ni ²⁺	1082	CH ₃ NH ₂ ⁺	827

Die hexagonalen Gitterparameter der schwarzen K⁺- und Na⁺-Verbindungen betragen *a* = 610, *c* = 2478, *d* = *c*/3 = 826 pm bzw. *a* = 605, *c* = 3345, *d* = *c*/3 = 1115 pm. Der maximale Ladungstransfer auf die RuCl₃-Schichten entspricht *x* = 0.5 (z. B. K_{0.5}⁺(H₂O)₁[RuCl₃]^{0.5-}); die Reaktion verläuft über ein Zweiphasen- und ein Einphasengebiet (Aufreten nichtstöchiometrischer Verbindungen mit 1/3 ≤ *x* ≤ 1/2). Ähnlich wie im Falle der hydratisierten Chalkogenide^[1,4] werden bei einem Ladungs/Radien-Verhältnis *z*/*r* > 100 pm⁻¹ Doppelschichthydrate (*d* ≈ 1100 pm), bei *z*/*r* < 100 pm⁻¹ Monoschichthydrate (*d* ≈ 800 pm) gebildet. Die hydratisierten Phasen zeigen schnelle Ionenaustauschreaktionen mit Atom- und Molekülionen, die eine alternative Möglichkeit zur Herstellung neuer Phasen bieten. Ähnlich schnell erfolgen Solvataustauschreaktionen mit neutralen polaren Molekülen. Die kathodische Reduktion in sauren wäßrigen Elektrolyten ist stark konzentrationsabhängig. Wasserstoffbronzen werden aus H₂SO₄-Lösungen (70 Gew.-%) erhalten; bei abnehmender Säurekonzentration kann eine Serie von Hydroniumphasen (H₃O)_x⁺(H₂O)_y[RuCl₃]^{x-} isoliert werden (*x*_{max} = 0.5): Monoschichthydrat (*d* = 874 pm), Doppelschichthydrat (*d* = 1126 pm), Dreifachschichthydrat (*d* = 1538 pm).

Unsolvatisierte Ionen wie Na⁺, Cu⁺, Ag⁺ können durch kathodische Reduktion von α-RuCl₃ in organischen aprotischen Elektrolyten (Propylencarbonat, Acetonitril etc.) eingelagert werden, wobei ternäre Phasen entstehen [Gl. (1) für *y* = 0]. Die Einlagerung von Ag⁺ führt zu Ag_{0.4}⁺[RuCl₃]^{0.4-}, mit Cu⁺ werden zwei Phasen Cu_{0.5}⁺[RuCl₃]^{0.5-} und Cu₁⁺[RuCl₃]¹⁻ erhalten. CuRuCl₃ zeigt eine im Vergleich zum Wirtgitter leicht kontrahierte *c*-Achse (hexagonal, *a* = 609, *c* = 1678, *d* = *c*/3 = 559 pm). α-RuCl₃ kann als Variante des CdI₂-Strukturtyps □_{1/3}Ru_{2/3}Cl₃ mit regelmäßigen Defekten (□) auf Oktaederplätzen innerhalb der Schichten aufgefaßt werden. Wir nehmen daher an, daß kleine oder „weiche“ Ionen wie H⁺, Li⁺, Cu⁺ Gitterplätze (oktaedrisch oder tetraedrisch) innerhalb der Schichten besetzen^[5].

Die erwähnten Reaktionen sind reversibel; durch anodische Oxidation wird das „leere“ Wirtgitter α-RuCl₃ wiederhergestellt. Chemische Einlagerung kann durch Reduktionsmittel wie Dithionit oder Hydrazin bewirkt werden. Bei der Reaktion von α-RuCl₃ mit wäßrigen Lösungen von Na₂S₂O₄ entsteht eine schwarze Phase, die mit der durch kathodische Reduktion in Na⁺/H₂O erhaltenen Verbindung identisch ist. Interessanterweise führt längerdauernde Behandlung mit Dithionit zu einer drastischen Farbänderung und der (reversiblen) Bildung einer transparent-

[*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, R. Steffen, K. Wagner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

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 (NH_3 , Pyridin, Alkylamine etc.) bei 300 K Einlagerungsverbindungen zu bilden vermag, z. B. $(\text{NH}_3)_x\text{RuCl}_3$ ($d = 850$ pm, $x_{\text{max}} = 1.5$) und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x\text{RuCl}_3$ ($d = 1147$ pm, $x_{\text{max}} = 0.7$). Ähnliche Reaktionen von Chalkogeniden verlaufen unter teilweiser Disproportionierung der Gastmoleküle und Bildung ionischer Gastspezies^[1,4].

RuBr_3 hat eine orthorhombische Struktur vom TiI_3 -Typ mit $(\text{RuBr}_3)_\infty$ -Ketten aus flächenverknüpften RuBr_6 -Oktaedern und kurzen Metall-Metall-Abständen^[3]. 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 Cu^+ und Ag^+ (aprotischer Elektrolyt) beträgt $[\text{RuBr}_3]^{0.5-}$. Für $\text{Ag}_{0.5}\text{RuBr}_3$ wurden die orthorhombischen Gitterparameter $a = 687$, $b = 1171$, $c = 584$ 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 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. MacNicol: *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. Pollini, G. Spinolo, *Phys. Status Solidi B* 44 (1971) 245.
[4] A. Lorf, 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^[1] und Zintl-Anionen^[2,10,11] seit langem bekannt sind, wurde ihr chemisches Verhalten nur sporadisch untersucht^[10]. 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^[3] (vgl. Fig. 1: Schritte a) und b)). 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 c)).

Einkristalle von Graphit reagieren mit Lösungen von K_4Sn_9 ^[10] in Ethylendiamin (en) bei 25 °C (36 h) zu einem Produkt, dessen Elementaranalyse ein Sn/K-Verhältnis ≈ 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 K^+ im Kristall entlang der Graphit-Schichten als senkrecht dazu zurückzuführen. So scheidet sich kristallines Sn auf der Oberfläche ab, wo das Zintl-Anion Sn_9^{4-} oxidiert wird und die Kationen K^+ im Graphit-Gitter eingelagert werden. Die Elektronen und K^+ können aus dem Gitter mit einem Elektronenacceptor entfernt werden (z. B. bildet sich mit Benzophenon das Kaliumsalz des blauen Benzophenon-Radikalanions; vgl. Fig. 1: Schritt d)).

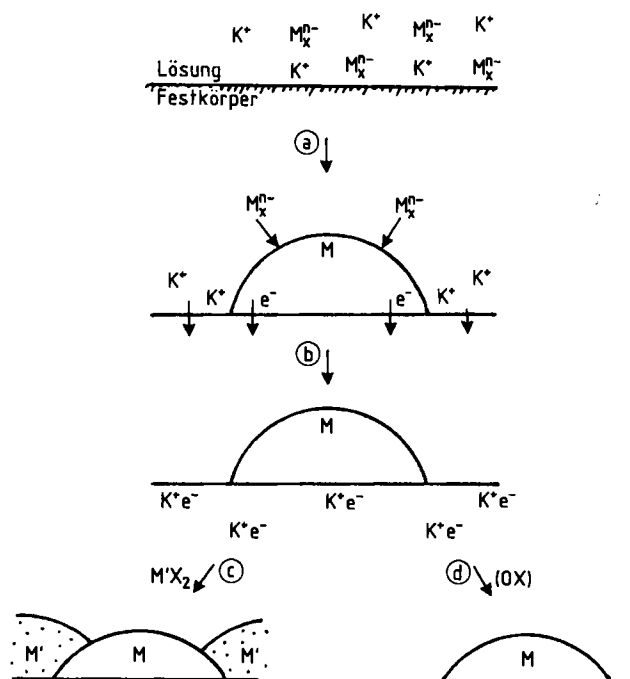


Fig. 1. Schema der Modifizierung von Festkörperoberflächen durch Oxidation von Zintl-Anionen (Beispiel K_4M_9): a) Behandlung der Oberfläche mit einer Lösung des Polyanions. b) Sobald ein Keimbildungszentrum entstanden ist, wächst ein Metallkristall M auf der Oberfläche des Festkörpers aufgrund der Entladung und Zersetzung von 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. c) Der nun oxidierte, K-haltige Festkörper vermag ein Metallsalz ($\text{M}'\text{X}_2$) zu reduzieren, es entsteht eine bimetallische Oberfläche. d) Ein „reiner“ Oberflächen-Metallkristall bildet sich durch Einwirkung eines Elektronenacceptors im Anschluß an c).