

einem neuen Licht erscheinen lassen. Die Vereinigung dieser Konzepte führt zu einer Methode zur kontrollierten heterogenen Kristallisation, deren Ergebnis sich deutlich von den Produkten der Kristallisationen auf planaren Templatens unterscheidet. Dabei befinden sich die Kristallisationskeime in Lösung und sind somit vollständig benetzt. Laut der klassischen Kristallisationstheorie sollten sie sich deshalb wie homogene Keime verhalten<sup>[20]</sup> – dies kann aber den mikroskopischen Aufnahmen nach nicht der Fall sein. Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß es möglich ist, maßgeschneiderte nanoskopische Kristallkeime herzustellen und sie zur kontrollierten Kristallisation zu verwenden.

### Experimentelles

Goldkolloide (Durchmesser ca. 5 nm) wurden in einem Zweiphasensystem (Toluol-Wasser) nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[11, 12]</sup> Die organische Phase wird abgetrennt und mit einer Lösung von *p*-Sulfanylphenol in Toluol versetzt, dadurch fallen die Goldkolloide aus. Oberflächenplasmonenspektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung einer dichtgepackten Monoschicht von *p*-Sulfanylphenol auf Goldoberflächen. Versuche, die 2D-Struktur von *p*-Sulfanylphenol-SAMs auf Gold/Glimmer-Substraten durch Rasterkraftmikroskopie aufzuklären, scheiterten an der hohen Acidität der phenolischen Hydroxygruppen. Es ist auch möglich, daß die *p*-Sulfanylphenolmoleküle wegen ihrer kurzen Kettenlänge keine kristalline Monoschicht bilden. Das Präzipitat wird gewaschen und getrocknet, bevor es in 10 mM Calcium- oder Strontiumchloridlösungen, die mit NaOH auf pH 12–13 eingestellt wurden, aufgelöst wird. Hohe pH-Werte werden benötigt, um die Kolloide vollständig in eine homogene Lösung zu bringen.<sup>[13]</sup> Die Kristallisation der Carbonate wird in einem geschlossenen Exsiccator durch die langsame Diffusion von CO<sub>2</sub> eingeleitet, das aus festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vom Boden des Exsiccators freigesetzt wird. Nach 48 h wird das entstandene Calciumcarbonatpräzipitat, das auf Objekträgern gesammelt wurde, mit N<sub>2</sub> getrocknet; die Glasträger werden zerteilt und mit leitfähigem Kohlenstoffkleber auf REM-Probenhaltern aus Aluminium befestigt. Vor der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop werden die Proben in einem Argonplasma mit Gold beschichtet.

Eingegangen am 7. Mai 1998 [Z11828]

**Stichwörter:** Biominerisation • Calcium • Kolloide • Kristallwachstum • Monoschichten

- [1] *On Biominerisation* (Hrsg.: H. A. Lowenstam, S. Weiner), Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] S. Mann, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 935–946.
- [3] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 9–20.
- [4] L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 159–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 153–170.
- [5] P. A. Bianconi, J. Lin, A. R. Strzelecki, *Nature* **1991**, *349*, 315–317.
- [6] D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 658–662.
- [7] D. D. Archibald, S. B. Quadri, B. P. Gaber, *Langmuir* **1996**, *12*, 538–546.
- [8] J. Küther, R. Seshadri, W. Knoll, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 641–650; J. Küther, W. Tremel, *Thin Solid Films*, im Druck.
- [9] J. Küther, G. Nelles, R. Seshadri, M. Schaub, H.-J. Butt, W. Tremel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1834–1842.
- [10] J. Küther, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1997**, 2029–2030.
- [11] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, H.-J. Butt, W. Knoll, W. Tremel, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 401–404.
- [12] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whymann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [13] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [14] R. L. Whetten, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428–433.

- [15] A. L. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359–363.
- [16] M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2658–2661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2466–2468.
- [17] M. Fritz, A. M. Belcher, M. Radmacher, D. A. Walters, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, S. Mann, *Nature* **1994**, *371*, 49–51.
- [18] Werden die Kristallisationen auf SAMs aus *p*-Sulfanylphenol auf planaren Gold/Glas-Substraten und nicht auf Kolloiden ausgeführt, wird keine andere Modifikation als Calcit festgestellt. Wird der pH-Wert hingegen auf 10.5 gesenkt, so werden durch Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme von *p*-Sulfanylphenol-SAMs Aragonit-zu-Calcit-Verhältnisse von 40:60 bei 22 °C und 85:15 bei 45 °C bestimmt. Dies ist der höchste Massenanteil, den wir bei 22 °C auf einfachen Alkylthiolen bisher erreichen konnten. Wir beabsichtigen, Kolloide mit Thiolen zu beschichten, die es ermöglichen, Kolloide bei neutralem pH-Wert in Wasser zu lösen, um so die Bildung von Aragonit induzieren zu können.
- [19] Andererseits führt die Verwendung von SAMs aus Hexadecanthiol, mit einer hochkristallinen hexagonalen 2D-Struktur, auf planaren Goldtemplaten zu Calcitkristallen, deren [001]-Achse fast ausnahmslos senkrecht zur Oberfläche des Substrats orientiert ist, was den Einfluß epitaktischer Faktoren verdeutlicht.
- [20] B. Mutaftschiev in *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1a (Hrsg.: D. T. J. Hurle), North-Holland, Amsterdam, **1993**, S. 187–247.

### [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>H)]: eine Vorstufe zur Synthese von Phosphanidogold(III)-Komplexen\*\*

M. Carmen Blanco, Eduardo J. Fernández, Peter G. Jones, Antonio Laguna\*, José M. López-de-Luzuriaga und M. Elena Olmos

In den letzten Jahren ist eine reichhaltige und faszinierende Chemie der phosphanidoverbrückten Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 9 und 10 entwickelt worden.<sup>[1]</sup> Bei Goldverbindungen dieses Typs wurden dagegen seit der Synthese von [AuPPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 1976 durch Puddephatt und Thompson<sup>[2]</sup> wenig Fortschritte gemacht; es sind lediglich einige wenige Au<sup>I</sup>-Spezies mit PR<sub>2</sub>H<sup>–</sup><sup>[3]</sup> und PR<sub>2</sub><sup>–</sup>-Liganden<sup>[2–4]</sup> bekannt. Mit nur einem Komplex, dem zweikernigen [Au<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup> gibt es noch weniger Au<sup>III</sup>-Verbindungen dieser Art. Versuche, Au<sup>III</sup>-Komplexe mit PPh<sub>2</sub>H zu synthetisieren, führten zur Reduktion der Au<sup>III</sup>-Zentren.<sup>[3a]</sup> Wir konnten nun den stabilisierenden Effekt von Pentafluor-

- [\*] Prof. Dr. A. Laguna  
Departamento de Química Inorgánica-ICMA  
Universidad de Zaragoza-CSIC  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+34) 976-761187  
E-mail: alaguna@posta.unizar.es  
M. C. Blanco, Dr. E. J. Fernández, Dr. J. M. López-de-Luzuriaga, Dr. M. E. Olmos  
Departamento de Química, Universidad de La Rioja  
Obispo Bustamante 3, E-26001 Logroño (Spanien)  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

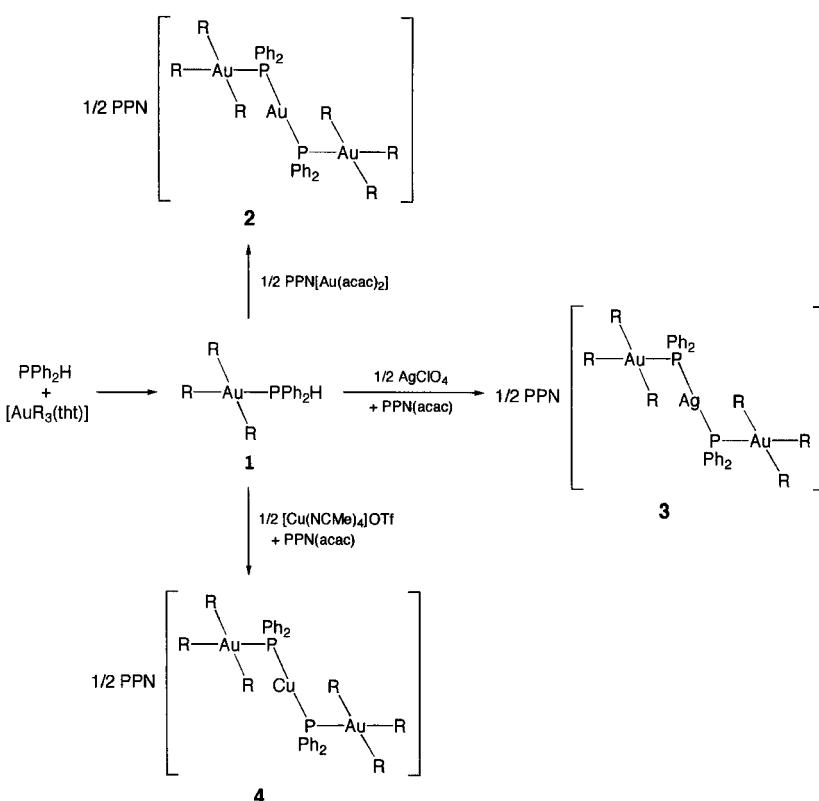
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (PB94-0079), von der Universidad de La Rioja (API-98/B09) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

phenylgruppen nutzen, um einen Diphenylphosphanylgold(III)-Komplex herzustellen. Der Reaktant  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$  (tht = Tetrahydrothiophen) wurde mit  $\text{PPh}_2\text{H}$  umgesetzt, wobei  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{H})]$  **1** gebildet wurde (Schema 1). Es ist das erste  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Derivat mit einem sekundären Phosphan.

Umsetzungen von **1** mit geeigneten Münzmetall-haltigen Vorstufen sollten bisher unbekannte phosphanidoverbrückte  $\text{Au}^{\text{III}}$ -M-Spezies liefern. Weil sich **1** schlecht isolieren lässt (öliges Produkt, niedrige Ausbeute), wurden frisch hergestellte Lösungen von **1** für weitere Reaktionen direkt umgesetzt. Die Reaktion von  $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ <sup>[5]</sup> ( $\text{PPN} = [\text{N}(\text{PPPh}_3)_3]^+$ , acac =  $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ ) mit einer solchen Lösung (1:2) führte zum ersten gemischten  $\text{Au}^{\text{III}}$ -M-Komplex mit Phosphanidobrücke,  $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-PPh}_2)\}_2\text{Au}]$  **2**, der sich als Feststoff in hohen Ausbeuten isolieren lässt. In Aceton ist **2** ein 1:1-Elektrolyt, und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum enthält lediglich Signale der Arenprotonen.

Wir wollten nun einige isostrukturelle Komplexe mit  $\text{Au}^{\text{I}}$ -,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren synthetisieren, deren Kristallstrukturen einen Vergleich der kovalenten Radien dieser drei Metalle ermöglichen würden; kürzlich sind diese Werte diskutiert worden.<sup>[6]</sup> Die Reaktion von **1** mit  $\text{AgClO}_4$  und  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{OTf}$  ( $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) in Gegenwart von  $\text{PPN}(\text{acac})$  führte zu  $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-PPh}_2)\}_2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  (**3**),  $\text{Cu}$  (**4**)). Es handelt sich um luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe, deren physikalische und spektroskopische Daten in Einklang mit der Formel stehen.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** und **3** konnten durch Überschichten von Dichlormethanlösungen der Verbindungen mit Hexan gezüchtet werden; leider erhielten wir jedoch keine guten Kristalle von **4**. Die Komplexe **2** und **3**<sup>[7]</sup> sind isotyp, so daß sich die Metall-Ligand-Bindungslängen vergleichen lassen (Abb. 1).<sup>[6a]</sup> Das



Schema 1. Synthese der Phosphan- und Phosphanido-Derivate.

$\text{M}^{\text{I}}$ -Atom liegt auf einem Inversionszentrum und ist linear umgeben. Die Bindungslängen und -winkel sind in beiden Strukturen weitgehend identisch (Tabelle 1). Eine Ausnahme ist der  $\text{M}^{\text{I}}$ -P-Abstand, der im Goldkomplex 0.07 Å kleiner ist. Dies bestätigt die Ergebnisse von Schmidbaur et al., die die Bindungslängen der Verbindungen  $[(\text{Mes}_3\text{P})_2\text{M}]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) miteinander verglichen.<sup>[6a]</sup> Die  $\text{Au}^{\text{I}}$ -P-Bindung in **2** ist ähnlich lang wie die in  $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{CO})_4\{(\mu\text{-PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2]$  (2.313(2) und 2.322(1) Å),<sup>[4b]</sup> jedoch etwas kürzer als die in

Tabelle 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2** und **3**.

	<b>2</b> ( $\text{M} = \text{Au}$ )	<b>3</b> ( $\text{M} = \text{Ag}$ )
Au1-C31	2.052(5)	2.052(5)
Au1-C21	2.058(6)	2.068(5)
Au1-C11	2.073(6)	2.078(5)
Au1-P	2.365(2)	2.365(2)
M-P	2.319(2)	2.386(1)
P-C41	1.814(6)	1.804(5)
P-C51	1.818(7)	1.813(5)
C31-Au1-C21	176.4(2)	176.6(2)
C31-Au1-C11	87.6(2)	88.1(2)
C21-Au1-C11	89.5(2)	89.3(2)
C31-Au1-P	92.0(2)	91.9(1)
C21-Au1-P	90.9(2)	90.6(1)
C11-Au1-P	177.7(2)	178.0(1)
P-M-P'	180.0	180.0
C41-P-C51	101.4(3)	101.3(2)
C41-P-Au1	110.6(2)	110.9(2)
C51-P-Au1	110.7(2)	110.8(2)
C41-P-Au1	110.6(2)	110.9(2)
C41-P-M	111.9(2)	113.7(2)
C51-P-M	109.1(2)	108.2(2)
M-P-Au1	112.54(7)	111.48(5)

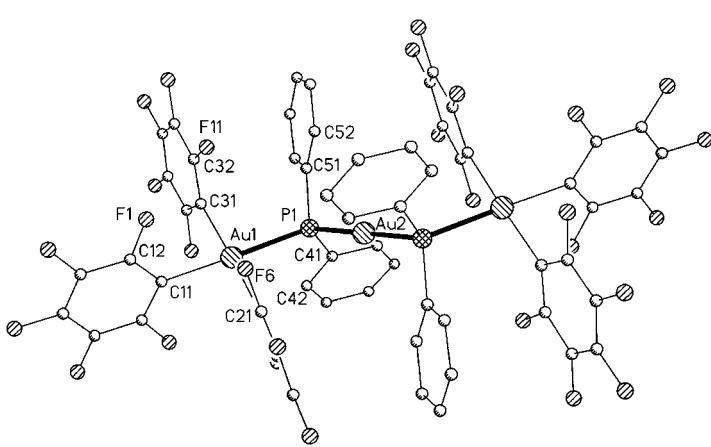


Abb. 1. Struktur des inversionssymmetrischen Anions von **2** im Kristall (die Räder sind willkürlich). Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert. Der Komplex **3** ist isostrukturell; das zentrale Goldatom ist dort durch Silber ersetzt.

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Au}]_2$  (2.332(3)–2.341(3) Å).<sup>[4b]</sup> Die  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Zentren sind wie erwartet planar koordiniert, und die  $\text{Au}^{\text{III}}$ -C-Bindungslängen ähneln mit 2.052(5)–2.078(5) Å denen anderer Tris(pentafluorphenyl)gold(III)-Derivate.<sup>[8]</sup> Die  $\text{Au}^{\text{III}}$ -P-Bindung ist mit 2.365(2) Å nahezu genauso lang wie die in  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{Ph}_2\text{PCHPPh}_2)]_2\text{Au}$  (2.367(2) Å).<sup>[8a]</sup>

### Experimentelles

**1:** Zu einer Lösung von  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$  (0.236 g, 0.3 mmol) in Diethylether wurde  $\text{PPh}_2\text{H}$  (0.5 mL, 0.3 mmol) gegeben. Nach 30 min wurde die Lösung im Vakuum eingeengt; anschließend wurde **1** als weißer Feststoff mit kaltem Hexan gefällt (0.098 g, 37%).  $^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 83proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -8.4$  (s,  $\text{PPh}_2\text{H}$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.57$ –7.43 (m, 10H; Ph), ca. 6.8 (d,  $^1\text{J}(\text{H}, \text{P}) \approx 440$  Hz, 1H;  $\text{PPh}_2\text{H}$ ).

**2:** Zu einer frisch hergestellten Lösung von **1** (0.2 mmol) in Dichlormethan wurde  $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$  (0.093 g, 0.1 mmol) gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel z. T. entfernt; anschließend wurde **2** als weißer Feststoff mit 20 mL kaltem Hexan gefällt (0.225 g, 90%).  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 30.9$  (s,  $\text{PPN}$ ), 21.1 (s,  $\text{PPN}$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.60$ –7.17 (m, Ph).

**3:**  $\text{AgClO}_4$  (0.021 g, 0.1 mmol) und  $\text{PPN}(\text{acac})$  (0.127 g, 0.2 mmol) wurden zu einer Lösung von **1** (0.2 mmol) in Diethylether gegeben. Nach 1 h wurde ein weißer Niederschlag ( $\text{PPNClO}_4$ ) abfiltriert und die Lösung eingeengt. Der Komplex **3** wurde als weißer Feststoff mit Hexan gefällt (0.159 g, 66%).  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 21.1$  (s,  $\text{PPN}$ ), 4.5 (dd,  $^1\text{J}(\text{P}, {}^{109}\text{Ag}) = 512.5$ ,  $^1\text{J}(\text{P}, {}^{107}\text{Ag}) = 446.3$  Hz;  $\text{PPh}_2\text{H}$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.63$ –7.14 (m, Ph).

**4:** Die Verbindung wurde so wie **3**, jedoch unter Verwendung von  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{OTf}$  (0.038 g, 0.1 mmol) hergestellt. Schwach gelber Feststoff (0.121 g, 51%).  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 21.1$  (s,  $\text{PPN}$ ), –7.0 (s,  $\text{PPh}_2\text{H}$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.61$ –7.09 (m, Ph).

Eingegangen am 18. Juni 1998 [Z12007]

**Stichwörter:** Gold · Kupfer · P-Liganden · Silber

- [1] a) G. A. Acum, M. J. Mays, P. R. Raithby, H. R. Powel, G. A. Solan, *Chem. Commun.* **1997**, 3427–3434; b) K. Wang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 395–398; c) E. Alonso, J. Forniés, C. Fortuño, A. Martín, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4426–4431.
- [2] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 117, 395–403.
- [3] a) R. G. Pritchard, D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 371–372; b) D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 907–914; c) H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 23–26; d) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1503–1508.
- [4] a) J. Vicente, M. T. Chicote, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4960–4964; b) G. A. Carriero, V. Riera, M. L. Rodríguez, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 639–643; c) F. S. Livotto, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 577–584.
- [5] a) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3365–3370; b) J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 915–916.
- [6] a) A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7006–7007; b) G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1754–1757.
- [7] Strukturanalyse von **2**:  $\text{C}_{96}\text{H}_{50}\text{Au}_3\text{F}_{30}\text{NP}_4$ , rechteckiger Block,  $0.25 \times 0.22 \times 0.20$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 28.174(3)$ ,  $b = 11.0751(9)$ ,  $c = 30.202(3)$  Å,  $\beta = 113.757(8)$ °,  $V = 8625.5(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 5.28$  mm<sup>–1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.927$  Mg m<sup>–3</sup>,  $T = -100$  °C. Datensammlung: Es wurden 9917 Reflexe bis  $2\theta = 50$ ° aufgenommen

und davon 7559 unabhängige für alle Berechnungen verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde mit  $\psi$ -Scans mit Transmissionen von 0.72–0.98 durchgeführt und die Struktur mit Patterson-Methoden gelöst. Man verfeinerte anisotrop gegen  $F^2$  (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) unter Verwendung von 580 Restraints der lokalen Ringsymmetrie sowie der  $U$ -Komponenten der Leichtatome; H-Atome wurden nach einem Reiter-Modell behandelt. Abschließende Gütefaktoren:  $wR2 = 0.051$ ,  $R1 = 0.036$  für 606 Parameter,  $S = 0.79$ ,  $\Delta\rho = 0.89$  e Å<sup>–3</sup>. – Strukturnanalyse von **3**:  $\text{C}_{96}\text{H}_{50}\text{AgAu}_3\text{F}_{30}\text{NP}_4$ , Prisma,  $0.5 \times 0.4 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 28.145(3)$ ,  $b = 11.064(1)$ ,  $c = 30.316(4)$  Å,  $\beta = 114.08(8)$ °,  $V = 8619(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 3.81$  mm<sup>–1</sup>,  $\rho = 1.860$  Mg m<sup>–3</sup>,  $T = -100$  °C; 10198 Reflexe bis  $2\theta = 50$ °, 7514 unabhängige, Transmissionen 0.57–0.76;  $wR2 = 0.055$ ,  $R1 = 0.033$ ,  $S = 0.85$ ,  $\Delta\rho = 1.00$  e Å<sup>–3</sup>; die Strukturlösung und -verfeinerung wurden wie bei **2** durchgeführt. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101732 and 101733“ (**2** bzw. **3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] a) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Organometallics* **1995**, 14, 2918–2922; b) B. Alvarez, E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 109–113; c) E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Olmos, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1513–1517.

### Modifiziertes, amorphes Titandioxid – ein Hybrid-Photohalbleiter zur Detoxifikation und Stromerzeugung mit sichtbarem Licht\*\*

Horst Kisch,\* Ling Zang, Christian Lange, Wilhelm F. Maier, Christina Antonius und Dieter Meissner

Obwohl Titandioxid nur etwa 2–3 % des auf die Erde auftreffenden Sonnenlichts absorbiert, gilt es für die chemische Umwandlung und Nutzung von Sonnenenergie als der am besten untersuchte Halbleiter. Während frühe Arbeiten sich vorwiegend mit der photoelektrochemischen Umwandlung befassten,<sup>[1–3]</sup> standen später chemische Prozesse wie die Spaltung von Wasser im Mittelpunkt.<sup>[4]</sup> In letzter Zeit konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Detoxifikation von Wasser, da in Gegenwart von Titandioxid mit Luftsauerstoff beim Belichten mit UV-Licht die meisten organischen

[\*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. L. Zang

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Fax: (+49) 9131-852-7363

E-mail: kisch@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

Dipl.-Chem. C. Lange, Prof. Dr. W. F. Maier

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

Dipl.-Chem. C. Antonius, Dr. D. Meissner

Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieverfahrenstechnik

[\*\*] Heterogene Photokatalyse, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. L.Z. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. – 17. Mitteilung: P. Johne, H. Kirsch, *J. Photobiol. Photochem. A Chem.* **1997**, 111, 223.