

Über die Einlagerung von unedlen Metallen in Graphit sowie in Metallchalkogenide vom Typ MeX_2 ¹

Von WALTER RÜDORFF

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen

Summary

Under suitable conditions, strongly electropositive metals, such as the alkali metals, the alkaline earth metals, including beryllium and magnesium, as well as aluminium, europium and trivalent rare earth metals form intercalation compounds in the carbon planes of the graphite lattice. The preparation, properties, magnetic behavior, structure, and the nature of bonding in these compounds is discussed.

Metal sulfides and selenides (MeX_2), which possess a conduction band as MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , TiSe_2 among

others, react like graphite with metals, if they are dissolved in liquid ammonia, to form non-stoichiometric intercalation compounds. Their magnetic behavior indicates that, while these compounds have metallic character, there is also a transition toward the formation of ionic sulfur and selenide compounds, as shown by the titanium, vanadium and chromium compounds.

¹ Ergänzt nach einem Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 24. Januar 1964.

I. Einleitung

Unter Einlagerungsverbindungen versteht man bekanntlich Verbindungen, in denen in das Kristallgitter eines Elements oder einer Verbindung fremde Atome oder Moleküle eingelagert sind, wobei das Atomverhältnis von «Wirtsgitter» zur «Gastkomponente» oft nicht stöchiometrisch ist. Typische Beispiele für Einlagerungsverbindungen sind die zahlreichen Verbindungen des Graphits², von denen im folgenden nur die Metallgraphitverbindungen behandelt werden. Da alle Graphit-einlagerungsverbindungen ihre Entstehung der besonderen Struktur des Graphits und den verschiedenartigen Bindungskräften im Graphitgitter verdanken, sollen diese hier zunächst besprochen werden.

I 1. Struktur und Reaktionsweise des Graphits

Graphit kristallisiert in einem Schichtengitter (Abb. 1). Innerhalb der einzelnen Schichten bilden die C-Atome ein regelmäßiges Sechsecknetz. Der C-C-Abstand innerhalb der Schichten liegt mit 1,415 Å zwischen den Werten einer C-C-Einfachbindung (1,541 Å) und einer C-C-Doppelbindung (1,325 Å). In der hexagonalen Modifikation³, die in Abb. 1 dargestellt ist, sind benachbarte Schichten jeweils um eine Sechseckkante basisparallel gegeneinander verschoben, so daß die Identitätsperiode senkrecht zu den Schichten, d.h. in Richtung der hexagonalen *c*-Achse, zwei Schichten umfaßt. Der senkrechte Abstand ist mit 3,35 Å sehr viel größer als der C-C-Abstand innerhalb der Schichten.

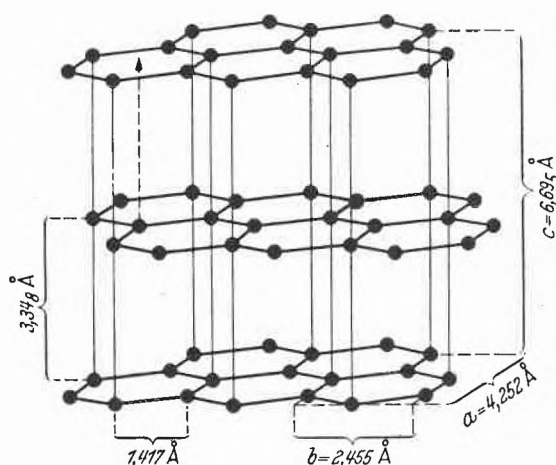


Abb. 1. Kristallstruktur des Graphits

² Zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen: W. RÜDORFF, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 224; G. R. HENNIG, *Progr. Inorg. Chem.* 1 (1959) 125; W. RÜDORFF, *Angew. Chem.* 75 (1963) 130.

³ Neben der hexagonalen Modifikation gibt es auch noch eine rhomboedrische, die sich z. B. bei längerem Mahlen von Graphit bildet. Bezeichnet man die Schichtenfolge in der hexagonalen Modifikation mit ABAB..., so gilt für die rhomboedrische Modifikation die Folge ABCABC..., vgl. dazu H. P. BOEHM und U. HOFMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 278 (1955) 58; F. LAVES und Y. BASKIN, *Z. Kristallogr.* 107 (1955) 377.

Den verschiedenen Abständen im Gitter entsprechen auch verschiedenartige Bindungskräfte. Innerhalb der Schichten ist jedes C-Atom durch drei homöopolare Bindungen (sp^2 -Hybrid) an seine Nachbarn gebunden. Die vierten Valenzelektronen der C-Atome, auch π -Elektronen genannt, sind nicht in bestimmten Bindungen lokalisiert, sondern sie gehören der ganzen Schicht an, ähnlich wie die π -Elektronen in einem aromatischen Molekül dem ganzen Ringsystem zuzuordnen sind. Quantenmechanische Berechnungen^{4, 5, 6} haben ergeben, daß die π -Elektronen im Graphit zwei Energiebänder bilden, von denen das untere fast vollständig besetzt ist, während sich im darüberliegenden Leitfähigkeitsband bei $T = 0^\circ\text{K}$ keine, bei höheren Temperaturen nur wenige Elektronen befinden. Da sich die beiden Energiebänder etwas überlappen können, besitzen die Elektronen eine hohe Beweglichkeit längs der Schichtebenen, woraus sich die Leitfähigkeit⁷, der anomal hohe Diamagnetismus und die schwarze Farbe des Graphits erklären.

Während es eines verhältnismäßig energischen Eingriffs bedarf, um die homöopolare C-C-Bindung aufzuspalten und die einzelnen C-Atome zur Reaktion zu bringen, wie es z. B. bei der Verbrennung zu CO oder CO₂ der Fall ist, können geeignete Reaktionspartner mit den π -Elektronen in Wechselwirkung treten und sich zwischen die Schichtebenen einlagern. Dabei bleiben die Kohlenstoffebenen unverändert erhalten, aber ihr Abstand vergrößert sich durch die Einlagerung des Reaktionspartners beträchtlich, in manchen Verbindungen bis auf etwa 10 Å. Die Bindung des Reaktionspartners zwischen den Schichten kommt dadurch zustande, daß der Graphit sowohl als Elektronendonator als auch als -akzeptor wirken kann. Bei der Oxydation von Graphit in konzentrierten Säuren, die zur Bildung der Graphitsalze führt, gibt der Graphit Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an das Oxydationsmittel ab. Die C-Schichten erhalten dadurch positive Ladung und können entsprechend ihrer Ladung Anionen binden, wie z. B. im Graphitbisulfat $[\text{C}_{24}]_{\text{Gr}}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Gegenüber stark elektropositiven Metallen kann der Graphit dagegen als Elektronenakzeptor auftreten, indem er Elektronen des Metalls in sein Leitfähigkeitsband aufnimmt, wodurch eine polare Bindung Graphit⁻Me⁺ zustande kommt. Inwieweit eine solche polare Form in den Metallgraphitverbindungen an der Bindung beteiligt ist, wird weiter unten noch zu diskutieren sein.

Charakteristisch für die Graphitverbindungen ist die «stufenweise» Einlagerung. Je nach der Konzentration und der Stärke des elektropositiven bzw. elektronegativen Charakters des Reaktionspartners kann dieser in jede basisparallele Schichtenlücke des Graphitgitters

⁴ P. R. WALLACE, *Physic. Rev.* 71 (1947) 622.

⁵ S. MROZOWSKI, *Physic. Rev.* 78 (1950) 644, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 492.

⁶ C. A. COULSON und R. TAYLOR, *Proc. Physic. Soc. (London)* A 65 (1952) 815.

⁷ Die Leitfähigkeit in Richtung der C-Schichten ist etwa um den Faktor 10³ größer als senkrecht dazu.

eintreten oder aber auch nur in jede zweite, dritte, vierte, usw., siehe dazu Abb. 3. Man bezeichnet die einzelnen Verbindungen, die sich durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung unterscheiden, als 1., 2., 3., 4., usw. Stufe. Die Regelmäßigkeit der Aufeinanderfolge der Schichten in den einzelnen Stufen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich die Ladungen aus energetischen Gründen mit gleichem Abstand über das ganze Gitter zu verteilen suchen.

II. Metallgraphitverbindungen

II 1. Alkaligraphitverbindungen

Diese schon lang bekannten Verbindungen⁸ entstehen bei der Einwirkung der geschmolzenen oder dampfförmigen Metalle Kalium, Rubidium oder Cäsium auf Graphit in exothermer Reaktion⁹. Die alkalireichsten Verbindungen mit der Formel $[C_8]_{Gr}Me$ ($Me = K, Rb$ oder Cs) sehen bronzefarben aus.

Durch thermischen Abbau oder bei geringerem Angebot an Alkalimetall bilden sich alkaliärmere Stufen^{10, 11} mit der angenäherten Zusammensetzung $[C_{24}]_{Gr}Me$ (2. Stufe), $[C_{36}]_{Gr}Me$ (3. Stufe), $[C_{48}]_{Gr}Me$ (4. Stufe) usw. Die zweite Stufe sieht stahlblau aus, bei den folgenden alkaliärmeren Stufen geht die Farbe über Blauschwarz in Schwarz über.

Sämtliche Verbindungen sind äußerst reaktionsfähig. Die alkalireichsten entzünden sich an der Luft. Durch Wasser werden sie in bisweilen explosionsartiger Reaktion unter Wasserstoffentwicklung zu Graphit und Alkalihydroxid zersetzt. Die große Reaktivität des eingelagerten Metalls zeigt sich auch an der katalytischen Wirkung von $[C_8]_{Gr}K$ bei der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Äthylen¹² und bei gewissen Polymerisationsreaktionen¹³.

In Abb. 2 ist die Kristallstruktur^{10, 14} der 1. Stufe $[C_8]_{Gr}Me$ am Beispiel der Kaliumverbindung dargestellt. Im Gitter folgen abwechselnd Kohlenstoff- und Kaliumschichten. Durch die Einlagerung der K-Schichten vergrößert sich der Abstand der C-Schichten von 3,35 auf 5,41 Å (Abstände für $[C_8]_{Gr}Rb = 5,61$ Å, für $[C_8]_{Gr}Cs = 5,95$ Å). Die K-Atome bilden unter sich ein Dreiecknetz, das sich dem C-Sechsecknetz anpaßt. Während im ursprünglichen Graphit benachbarte C-Schichten gegeneinander versetzt sind (vgl. Abb. 1), haben in den Alkaligraphitverbindungen $[C_8]_{Gr}Me$ alle C-Schichten identische Lagen übereinander. Die K-Atome besetzen die

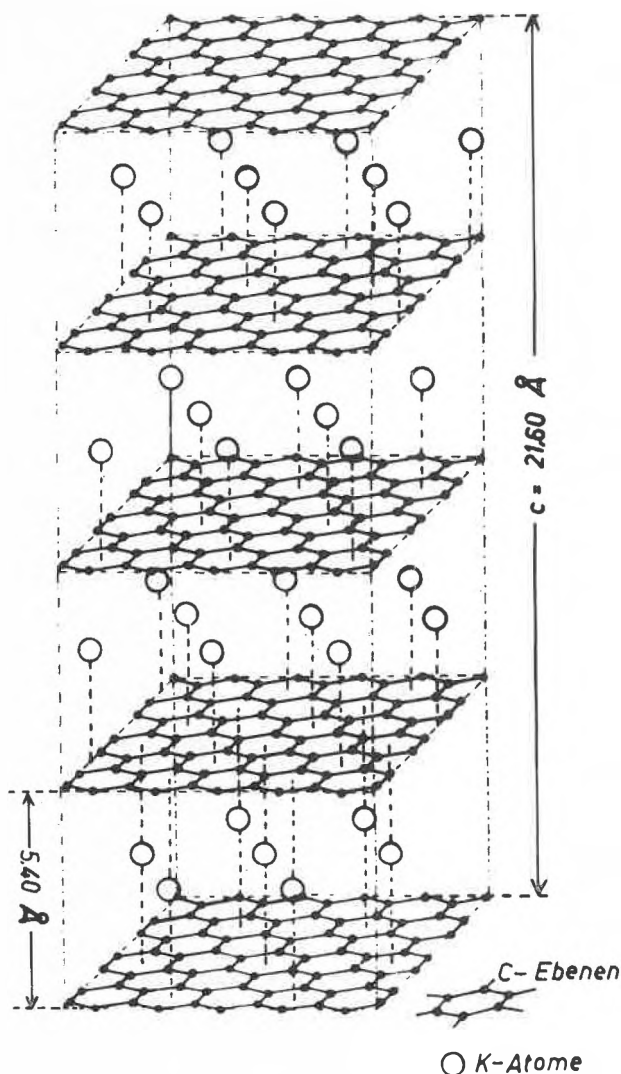


Abb. 2. Kristallstruktur von Kaliumgraphit $[C_8]_{Gr}K$

Plätze über bzw. unter der Mitte eines C-Sechsecks und sind von insgesamt 12 C-Atomen in gleichem Abstand umgeben. Auch in den alkaliärmeren Stufen nehmen stets diejenigen C-Ebenen, die einer Alkalischiicht benachbart sind, die gleichen Lagen ein, während die anderen Ebenen wie im Graphit gegeneinander versetzt sind. Aus Abb. 3 ist die Schichtenfolge der alkaliärmeren Stufen zu ersehen.

Die Zusammensetzung $[C_8]_{Gr}Me$ für die 1. Stufe ist im wesentlichen durch geometrische Faktoren bedingt. Ein Alkali-Ion reicht über ein C-Sechseck hinaus. Daher können nur die Plätze über bzw. unter jedem 2. Sechseck mit Alkali-Ionen besetzt werden. Am Beispiel des Beryllium- und Aluminiumgraphits wird weiter unten gezeigt, daß kleine Metall-Ionen eine engere Packung bilden. In den alkaliärmeren Stufen (2., 3., 4., usw.) bilden die Alkali-Ionen unter sich ein Sechsecknetz, das sich aus dem Dreiecknetz durch Herausnahme jedes 3. Alkali-Ions ableitet. Infolge dieser weniger dichten

⁸ K. FREDENHAGEN und G. CADENBACH, *Z. anorg. allg. Chem.* 158 (1926) 249; K. FREDENHAGEN und H. SÜCK, *ebenda* 178 (1929) 353.

⁹ Die Bildungsenthalpie von $[C_8]_{Gr}K$ aus Graphit und geschmolzenem Kalium wurde von L. QUATERMANN und W. PRIMAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 806 zu $\Delta H = -7,8$ kcal bestimmt.

¹⁰ W. RÜDORFF und E. SCHULZE, *Z. anorg. allg. Chem.* 277 (1954) 156.

¹¹ A. HEROLD, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 232 (1951) 838.

¹² H. PODALL und W. E. FOSTER, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 82, 401.

¹³ J. PARROD und G. BEINERT, *International Symposium on Macromolekular Chemistry, Moscow (USSR)*, Papers and Summaries Section II.

¹⁴ A. SCHLEEDE und M. WELLMANN, *Z. physik. Chem. Abt. B* 18 (1932) 1.

kuum die Verbindungen NH_3 -frei zu erhalten, so tritt schon unterhalb 100° Zersetzung unter Amidbildung und Wasserstoffentwicklung ein.

Die Verbindungen haben die Struktur einer 1. Stufe. Die Aufweitung des Graphitgitters ist mit einem Schichtabstand von $6,6 \text{ \AA}$ größer als in den NH_3 -freien Alkaliverbindungen. Bietet man dem Graphit weniger Metall an, als der Zusammensetzung der 1. Stufe entspricht, so entsteht eine 2. Stufe mit der angenäherten Zusammensetzung $[\text{C}_{28}]_{\text{Gr}}\text{Me}(\text{NH}_3)_{2-4}$.

Anstelle von Ammoniak können auch andere N-haltige Molekeln mit dem Metall zusammen eingelagert werden. So reagiert die Lösung von Lithium in Methylamin mit Graphit zu blauem $[\text{C}_{12}]_{\text{Gr}}\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2$ mit einem Schichtebenenabstand von $6,9 \text{ \AA}$. Mit Äthylen-diamin und Lithium erhält man die Verbindung $[\text{C}_{28}]_{\text{Gr}}\text{Li en}_{1,0}$ (2. Stufe) mit einem Schichtebenenabstand von $8,5 \text{ \AA}$. Die Aufweitung des Graphitgitters wird also wesentlich durch die Aminkomponente bestimmt, sie wächst vom NH_3 über CH_3NH_2 zum $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$.

Daß auch diese Ammoniak bzw. Amine enthaltenden Verbindungen noch weitgehend metallischen Charakter besitzen, folgt aus ihrem schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der fast genauso groß ist wie der der NH_3 -freien Verbindungen²².

Das gleichartige Verhalten der in Ammoniak gelösten Metalle gegenüber Graphit ist dadurch bedingt, daß sich alle Alkali- und Erdalkalimetalle in den blauen Lösungen im gleichen Zustand befinden. Die Metalle sind in verdünnten Lösungen praktisch vollkommen ionisiert. Die blaue Farbe rührt von den durch NH_3 -Molekeln «solvatisierten» Elektronen her. Daher zeigen auch alle Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum mit einer breiten, vom sichtbaren Gebiet bis ins nahe Ultrarot ansteigenden Bande, deren Maximum bei $1500 \text{ m}\mu$ liegt²³. Die Anregungsenergie der Elektronen ist in diesen Lösungen verhältnismäßig klein und hat, was wesentlich ist, für alle Metallösungen praktisch den gleichen Wert. Der Übertritt von Elektronen aus der Lösung in das Graphitgitter und die damit gekoppelte Einwanderung von Metallkationen zusammen mit NH_3 -Molekeln werden daher sehr viel leichter stattfinden als eine Reaktion zwischen Graphit und den Metallen im Dampfzustand, denn in letzterem Fall spielt die Ionisierungsenergie der Metalle eine Rolle^{15, 24}. Diese steigt aber bekanntlich vom Cäsium zum Lithium und von den Alkali- zu den Erdalkalimetallen beträchtlich an.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine Einlagerung von Lithium und Natrium ohne gleichzeitige Einlagerung von Lösungsmittelmolekeln ist in jüngster Zeit C. STEIN und Mitarbeitern (*C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 260 [1965] 4503) durch Umset-

zung von Graphit mit Naphthalin-Lithium bzw. -Natrium in Tetrahydrofuran gelungen. Als alkalireichste Verbindungen wurden $[\text{C}_{18}]_{\text{Gr}}\text{Li}$ und $[\text{C}_{30}]_{\text{Gr}}\text{Na}$ erhalten.

II 3. Europiumgraphit

In flüssigem Ammoniak sind außer den Alkalimetallen sowie Calcium, Strontium und Barium nur noch Europium und Ytterbium gut löslich^{25, 26}. Die Sonderstellung gerade dieser beiden Elemente aus der Lanthanidengruppe, die sich auch in auffallend großen, den Erdalkalimetallen vergleichbaren Werten für die Atomvolumina zeigt, hängt damit zusammen, daß im Europium- und Ytterbiummetall zweifach positiv geladene Kationen vorliegen, während am Aufbau der übrigen Metalle der Seltenen Erden nur dreifach geladene Ionen beteiligt sind. In den blauen Europium-Ammoniak-Lösungen, deren Spektrum mit dem der Alkali-Ammoniak-Lösungen übereinstimmt, liegen nach magnetischen Messungen Eu^{2+} -Ionen vor²⁷.

Beim Eintragen von Graphit in die Europium-Ammoniak-Lösung erhält man nach einiger Zeit einen stark gequollenen, violetten Graphit. Nach Waschen mit flüssigem Ammoniak hinterbleibt ein blaues Produkt mit der Zusammensetzung $[\text{C}_{16-18}]_{\text{Gr}}\text{Eu}(\text{NH}_3)_3$. Sehr wahrscheinlich hat diese Verbindung die Struktur einer 2. Stufe.

Von besonderem Interesse ist das magnetische Verhalten der Europium-Einlagerungsverbindung. Die Suszeptibilität von reinem Europiummetall^{28, 29} gehorcht bis herab zu etwa 150°K dem Curie-Weißschen Gesetz mit einem sehr niedrigen Θ -Wert von $+15^\circ$ und ergibt ein Moment von $8,2 \text{ BM}$ (für Eu^{2+} -Ionen beträgt der theoretische Wert $7,9 \text{ BM}$). Unterhalb 150°K treten Abweichungen von dem Curie-Weißschen Gesetz auf, und bei etwa 100°K liegt ein Curie-Punkt, unterhalb dem die Suszeptibilitäten feldstärkenabhängig werden. Europium-Graphit zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, nur fehlt die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen³⁰. Das magnetische Moment des eingelagerten Europiums liegt mit $8,1 \text{ BM}$ immer noch deutlich über dem Wert für freie Eu^{2+} -Ionen in ionogenen Verbindungen und steigt bei 77° auf 10 BM an. Dies spricht dafür, daß der Zustand des Europiums im eingelagerten Zustand sich nur wenig von dem im reinen Metall unterscheidet, d. h. daß der Europiumgraphit eine überwiegend intermetallische Verbindung ist mit einem nur sehr geringen Anteil einer polaren Grenzform Graphit²⁻ Eu^{2+} .

Nach orientierenden Versuchen läßt sich auch ein Ytterbiumgraphit darstellen³¹.

²⁵ W. C. WARF und W. L. KORST, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1590.

²⁶ W. L. JOLLY, *Progr. Inorg. Chem.* 1 (1959) 235.

²⁷ W. OSTERTAG, W. RÜDORFF und H. SUHR, *Z. Naturforsch.* 20 b (1965) 599.

²⁸ W. KLEMM und M. BOMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* 231 (1937) 138.

²⁹ R. M. BOZORTH und J. H. VAN VLECK, *Physic. Rev.* 118 (1960) 1493.

³⁰ W. OSTERTAG, Dissertation Tübingen 1963.

³¹ Unveröffentlichte Versuche G. WINTER, Tübingen 1965.

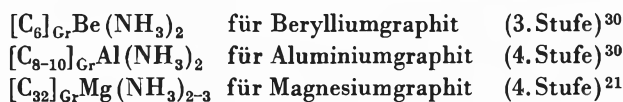
²² W. SPRIESSLER, Dissertation Tübingen 1960.

²³ Siehe dazu: A. BLADES und W. HODGINS, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 411; L. PAOLINI, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1961) 518.

²⁴ G. R. HENNING, *Proceedings of the 1st and 2nd Conference on Carbon*, University of Buffalo, 1956, S. 103.

II 4. Beryllium-, Magnesium-, Aluminium- u. a. Metallgraphitverbindungen

Beryllium, Magnesium und Aluminium reagieren mit Graphit bei hohen Temperaturen unter Carbiddbildung. In flüssigem Ammoniak sind die genannten Metalle nicht löslich³². Aber man erhält intensiv blaue und reaktionsfähige Lösungen dieser Metalle, wenn man die Lösung eines in flüssigem Ammoniak löslichen Metallsalzes, z. B. BeJ_2 , MgJ_2 oder AlJ_3 , mit einer Anode aus dem betreffenden Metall elektrolysiert³³. Diese blauen Lösungen reagieren mit Graphit in analoger Weise wie die blauen Alkalimetalllösungen. Experimentell geht man dabei am besten so vor, daß man die Elektrolyse in Gegenwart von feinteiligem Graphit, der durch Rühren laufend aufgewirbelt wird, durchführt, bis die Lösung nicht mehr durch den Graphit entfärbt wird. Eine geringfügige Zersetzung der nicht sehr beständigen Lösungen unter Bildung der Metallamide läßt sich dabei allerdings nicht ganz vermeiden, und da die Amide sich in flüssigem Ammoniak nicht lösen, sind die Metallgraphitverbindungen meist durch kleine Mengen Metallamid verunreinigt. Unter Berücksichtigung dieser nicht sehr ins Gewicht fallenden Verunreinigungen ergibt sich die Idealformel für die metallreichsten Einlagerungsverbindungen zu



Diese Metallgraphitverbindungen sehen tiefschwarz bis blauschwarz aus und sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Berylliumgraphit tritt als 3. Stufe auf, Aluminium- und Magnesiumgraphit bilden eine 4. Stufe. Durch die Einlagerung des Metalls wird der Abstand der benachbarten C-Ebenen von 3,35 auf 5,54 Å im Berylliumgraphit, auf 5,9 Å in Magnesiumgraphit und auf 5,95 Å im Aluminiumgraphit aufgeweitet. Diese Werte ergeben sich aus den Identitätsperioden in Richtung der c-Achse unter der Annahme, daß der Abstand der übrigen C-Ebenen, zwischen die kein Metall eingelagert ist, ebenso groß ist wie im reinen Graphit.

Für eine 3. bzw. 4. Stufe ist das Verhältnis von 1 Be : 6 C-Atomen bzw. 1 Al : 8–10 C-Atomen überraschend hoch, wenn man damit die Zusammensetzung der aus Ammoniak erhaltenen 1. Stufe der Alkaligraphitverbindungen $[\text{C}_{12}]_{\text{Gr}}\text{Me}(\text{NH}_3)_2$ vergleicht. Bei der Besprechung der Struktur der Alkaligraphitverbindungen in II 1 wurde schon darauf hingewiesen, daß die Alkali-Atome wegen ihrer Größe nur die Plätze über und unter jedem zweiten C-Sechseck besetzen. Die Ionen von Beryllium ($r_{\text{Be}^{2+}} = 0,34 \text{ \AA}$) und Aluminium ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$) sind jedoch sehr

viel kleiner, so daß diese Ionen eine dichtere Packung bilden können. Nimmt man an, daß im Berylliumgraphit sich über jedem C-Sechseck ein Be^{2+} -Ion befindet, so ergibt sich für eine 3. Stufe mit einer Berylliumschicht auf drei C-Ebenen genau das analytisch gefundene Verhältnis von 1 Be auf 6 C-Atome. Abb. 4 zeigt die Struktur ohne Berücksichtigung der NH_3 -Molekeln. Die für dieses Modell berechneten Intensitäten der (00 l)- und (10 l)-Interferenzen geben die gefundene Intensitätsfolge richtig wieder. Für die 4. Stufe Aluminiumgraphit folgt bei gleich dichter Packung der Al-Ionen ein Atomverhältnis von 1 Al : 8 C in befriedigender Übereinstimmung mit den analytisch gefundenen Werten.

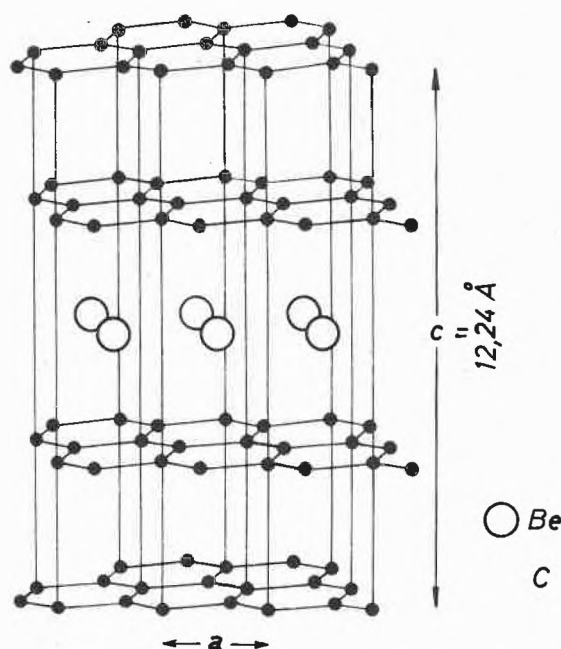


Abb. 4. Kristallstruktur von Berylliumgraphit (3. Stufe)

Die Zusammensetzung der 4. Stufe Magnesiumgraphit mit 1 Mg auf 32 C-Atome läßt sich strukturell mit der Annahme erklären, daß die Mg-Ionen in jeder 4. Schichtenlücke des Graphitgitters eine Dreieckpackung wie die Alkali-Ionen in der 1. Stufe der Alkaligraphitverbindungen $[\text{C}_8]_{\text{Gr}}\text{Me}$ bilden. Aber damit ergibt sich die Frage, warum die Mg^{2+} -Ionen, deren Radius ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,66 \text{ \AA}$) nicht sehr viel größer als der der Al-Ionen ist, eine soviel weniger dichte Packung bilden als die Al-Ionen im Aluminiumgraphit. Weiterhin läßt sich vorläufig noch keine befriedigende Antwort auf die Frage geben, warum mit Magnesium bzw. Aluminium als metallreichste Verbindung nur eine 4. Stufe erhalten wird, Beryllium dagegen als 3. Stufe auftritt, während die anderen Erdalkalimetalle sowie die Alkalimetalle sogar in jede Schichtenlücke unter Bildung einer 1. Stufe eingelagert werden. Vermutlich spielen dabei die Elektronegativität der einzelnen Metalle und die Elektronenkonzentration

³² Nach F. G. COTTRELL, *J. Physic Chem.* 18 (1914) 85 und G. E. GIBSON und W. L. ARGO, *Physic. Rev.* [2] 7 (1916) 33 nimmt flüssiges NH_3 in Berührung mit reinem Magnesium im Laufe einer Woche eine schwach blaue Farbe an.

³³ McELROY, A. D., J. KLEINBERG und A. W. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5178.

im Leitfähigkeitsband der Einlagerungsverbindung eine wesentliche Rolle. So ist beispielsweise leicht einzusehen, daß eine 1. Stufe Berylliumgraphit, die bei einer gleich dichten Packung der Be^{2+} -Ionen, wie sie in der 4. Stufe vorliegt, die Zusammensetzung $[\text{C}_2]_{\text{Gr}}\text{Be}$ haben sollte, nicht existenzfähig sein kann, weil jedes in den Graphit eintretende Be-Atom zwei Elektronen mitbringt und damit der Graphit pro C-Atom ein Elektron aufnehmen müßte. Bemerkenswert ist, daß die mit Metall «gesättigten» 3. bzw. 4. Stufen noch in der Lage sind, andere, stärker elektropositive Metalle unter Besetzung der noch freien Schichtenlücken einzulagern. So wird beim Eintragen von Magnesiumgraphit in eine blaue Kalium-Ammoniak-Lösung diese entfärbt, und man erhält eine 1. Stufe Kalium-Magnesium-Graphit³¹.

Außer den bisher genannten Metallen Beryllium, Magnesium und Aluminium lassen sich auch noch einige andere unedle Metalle, die für sich in Ammoniak nicht löslich sind, anodisch in Lösung bringen. Wie Versuche aus jüngster Zeit im Tübinger Laboratorium ergeben haben, kann man dabei auf den Zusatz des Metalljodids, das zur Erzielung der notwendigen Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks dient, präparativ aber nicht immer einfach darzustellen ist, verzichten und dafür eine geringe Menge Ammoniumjodid lösen. Zu Beginn der Elektrolyse werden zunächst die Ammonium-Ionen des zugesetzten Jodids an der Kathode entladen und unter Ammoniak- und Wasserstoffbildung zersetzt. Erst wenn dieser Vorgang beendet ist, treten an der Kathode blaue Schlieren auf, die in die Lösung einwandern. Bei Gegenwart von Graphit wird die Lösung dann schnell entfärbt. Nach diesem Verfahren lassen sich beispielsweise Lanthan-, Cer- und Samariumgraphit darstellen. Für den Samariumgraphit wurde die Zusammensetzung zu $[\text{C}_{18}]_{\text{Gr}}\text{Sm}(\text{NH}_3)_{2-3}$ gefunden³⁴. Auch ein weniger unedles Metall, wie z. B. Uran, das bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak anodisch zwar in Lösung geht, sich aber kathodisch wieder abscheidet, kann in Graphit eingelagert werden, wenn die Lösung Kaliumjodid enthält. Zusammen mit dem Uran wird dann allerdings auch Kalium eingelagert. Auf diesem Weg dürften noch weitere reine und gemischte Metallgraphitverbindungen darzustellen sein.

III. Einlagerung von Metallen in das Gitter von Metalldichalkogeniden MeX_2

Nach den in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Vorstellungen über die Reaktionsweise des Graphits und die Bindungsverhältnisse in den Graphitverbindungen wird man erwarten können, daß auch andere in Schichtengittern kristallisierende Elemente oder Verbindungen zur Einlagerung von stark elektropositiven

Metallen befähigt sind, vorausgesetzt, daß das Wirtsgitter drei Bedingungen erfüllt:

1. Die Bindungen innerhalb der Schichten müssen stark sein, damit die Schichten als Ganzes bei der Einlagerung des Metalls erhalten bleiben.
2. Zwischen den Schichten dürfen nur schwache Kräfte wirksam sein, damit der Reaktionspartner leicht in das Gitter eintreten kann.

Diese beiden Bedingungen allein genügen aber noch nicht für eine Einlagerung, wie das Beispiel des Borstickstoffs, BN, zeigt. Dieser besitzt zwar die gleiche Struktur wie Graphit, bildet aber keine Metalleinlagerungsverbindungen³⁵, weil die dritte Bedingung, das Vorhandensein eines Leitfähigkeitsbandes, im Borstickstoff nicht erfüllt ist³⁶. Dagegen erfüllen eine Reihe von Metalldichalkogeniden, wie MoS_2 , WS_2 , WSe_2 u. a., die genannten drei Bedingungen.

Diese Chalkogenide kristallisieren im sogenannten MoS_2 -Typ, vgl. dazu Abb. 5. Das Gitter ist aus MoS_2 -Schichtpaketen aufgebaut, die aus einer Molybdän-schicht in der Mitte und je einer S-Schicht darüber und darunter gebildet werden. Bemerkenswert an dieser Struktur ist, daß die Mo-Atome von 6 S-Atomen nicht oktaedrisch, sondern prismatisch umgeben sind. Benachbarte Schichtpakete sind basisparallel gegeneinander verschoben, so daß die Identitätsperiode in c-Richtung mit $12,19 \text{ \AA}$ 2 MoS_2 -Schichtpakete umfaßt. Die MoS_2 -Schichten werden durch starke, überwiegend homöopolare Mo-S-Bindungen zusammengehalten, während zwischen den einzelnen Schichtpaketen nur schwache, zwischenmolekulare Kräfte wirksam sind, wie aus der leichten Spaltbarkeit des MoS_2 parallel zur hexagonalen Ebene hervorgeht (MoS_2 als Schmiermittel). Auch die dritte der obengenannten Bedingungen erfüllt MoS_2 : es ist ein Elektronenhalbleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit³⁷ von $\sigma = 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Für WS_2 wurde $\sigma = 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden³⁸. Die beiden d-Elektronen des Mo^{4+} ($4d^2$) bzw. W^{4+} ($5d^2$) sind nicht ausschließlich bei den Metallkationen lokalisiert. Durch die Ausbildung eines Leitfähigkeitsbandes können die Dichalkogenide dieses Typs als Elektronenakzeptoren gegenüber elektropositiven Metallen auftreten.

III 1. Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Verbindungen

Die Umsetzung von MoS_2 bzw. WS_2 mit geschmolzenem Kalium oder Natrium verläuft bei gelindem Erwärmen sehr heftig und führt, wenn genügend Alkali

³⁵ W. RÜDORFF und E. STUMPP, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 459.

³⁶ Reiner Borstickstoff ist weiß und ein Nichtleiter. Nach R. TAYLOR und C. A. COULSON, *Proc. Phys. Soc. [London]* A 65 (1952) 834 ist im BN das Leitfähigkeitsband durch eine Energiedifferenz von 4,6 eV von dem unteren besetzten Band getrennt.

³⁷ C. TUBANDT, in WIEN-HARMS, *Handbuch der Experimentalphysik*, Band 12 I, S. 383.

³⁸ E. FRIEDRICH, *Z. Physik* 31 (1925) 813, 34 (1925) 637.

³⁴ Nach einer Privatmitteilung von W. OSTERTAG (1964), zurzeit Air Force Materials Laboratory, Yellow-Springs (Ohio).

Tabelle 2. Alkali-MeX₂-Einlagerungsverbindungen

Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammen- setzung	J _c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]
WS ₂	12,3 ₆	–	MoS ₂	12,3 ₀	–	ReS ₂	12,1 ₀	–
Li _{0,5} (NH ₃) _{0,6} WS ₂	19,0 ₈	3,36	Li _{0,6} (NH ₃) _{0,6} MoS ₂	19,0 ₀	3,35	–	–	–
Na _{0,5} WS ₂	15,0 ₈	1,36	Na _{0,6} MoS ₂	15,0 ₀	1,35	–	–	–
K _{0,5} WS ₂	16,3 ₈	2,01	K _{0,6} MoS ₂	16,2 ₀	1,95	K _{0,6} ReS ₂	15,5 ₀	1,65
Rb _{0,5} WS ₂	17,1 ₈	2,41	–	–	–	Rb _{0,6} ReS ₂	16,3 ₆	2,05
Cs _{0,5} WS ₂	17,8 ₈	2,76	Cs _{0,5} MoS ₂	17,7 ₈	2,74	–	–	–
WSe ₂	12,9 ₇	–	MoSe ₂	12,9 ₃	–	–	–	–
K _{0,4} WSe ₂	–	–	K _{0,3} MoSe ₂	17,1 ₄	2,22	–	–	–

metall vorhanden ist, zu Molybdän bzw. Wolfram und Alkalisulfid. Auf diesem Weg ist daher keine Einlagerung zu erreichen. Dagegen findet eine solche statt, wenn das Metallsulfid in die blaue Alkali-Ammoniak-Lösung eingetragen wird. Bei hinreichender Menge an MeS₂ wird die blaue Lösung in kurzer Zeit vollständig entfärbt. Gibt man nur soviel Metallsulfid hinzu, daß die überstehende Lösung noch blau bleibt, so erhält man schwarze bis blauschwarze Präparate, die auch bei längerem Behandeln mit flüssigem Ammoniak an dieses kein Al-

kalimetall mehr abgeben. Sie sind pyrophor und werden durch Wasser in stürmischer Reaktion unter H₂-Entwicklung und Bildung von Alkalihydroxid zersetzt. Als Rückstand hinterbleibt ein nur noch Spuren Alkali enthaltendes MeS₂:



In analoger Weise wie MoS₂ reagieren MoSe₂, WSe₂, ReS₂, NbS₂ und TaS₂. Die Telluride MoTe₂ und WTe₂ bilden dagegen keine Einlagerungsverbindungen. Sie werden durch die Alkali-Ammoniak-Lösung zu Metall reduziert.

Die maximal aufgenommene Menge Alkalimetall ist, wie aus der Zusammenstellung der bisher analysierten Verbindungen in Tabelle 2 hervorgeht, vom Natrium bis zum Cäsium annähernd gleich, aber für die einzelnen Chalkogenide deutlich verschieden. Sie nimmt vom WS₂ über MoS₂ zum ReS₂ zu. Die beiden Selenide MoSe₂ und WSe₂ binden etwas weniger Alkalimetall als die entsprechenden Sulfide. Diese spezifischen Unterschiede in bezug auf die gebundene Menge Alkalimetall können nicht durch den Raumbedarf bedingt sein, denn aus den Gitterdimensionen der Ausgangschalkogenide läßt sich berechnen, daß Platz genug vorhanden ist, um 1 Alkalimetall-Atom pro 1 MeX₂ ins Gitter aufzunehmen. Die Abstufung im Alkaligehalt muß vielmehr mit einer Abstufung der Bindungsverhältnisse bzw. mit der verschiedenen Elektronegativität der einzelnen Metallchalkogenide zusammenhängen.

Während die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Alkaligraphitverbindungen unabhängig von der Natur des Alkalimetalls stets 2 Molekeln NH₃ pro Alkalimetall-Atom binden, sind die MeX₂-Einlagerungsverbindungen vom Natrium bis zum Cäsium NH₃-frei, nur die Lithiumverbindungen treten als Ammine auf, und zwar mit 1 NH₃ pro 1 Li.

III 2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die Struktur der Ausgangsmetallchalkogenide wird durch die Einlagerung nur wenig verändert. Die MeX₂-Schichtpakete bleiben als Ganzes erhalten, wobei die hexagonale a-Achse (3,18 Å für MoS₂) die dem Abstand

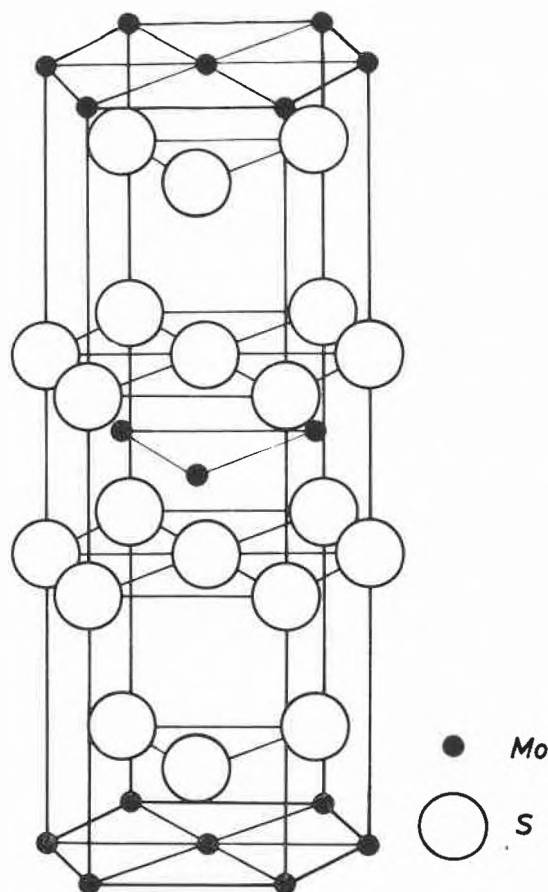


Abb. 5. Kristallstruktur von Molybdändisulfid

Me-Me bzw. S-S innerhalb der Schichten entspricht, nur um 0,01 bis 0,03 Å größer wird. Zwischen zwei MeX_2 -Schichtpaketen ist je eine Alkalimetallschicht eingelagert, wodurch der senkrechte Abstand zwischen den Schichtpaketen vergrößert wird. Die Aufweitung in Richtung der *c*-Achse, d.h. die durch die eingelagerte Alkalischicht hervorgerufene Abstandsvergrößerung zwischen benachbarten MeX_2 -Schichtpaketen, wächst, wie zu erwarten ist, mit zunehmender Größe des Alkalimetalls vom Natrium zum Cäsium, vgl. die Werte in Tabelle 2, letzte Spalte. Die Aufweitung in den MoS_2 - und WS_2 -Verbindungen ist fast genau so groß wie in den entsprechenden NH_3 -freien Alkaligraphitverbindungen. Auffallend ist, daß die Aufweitung für ein und dasselbe Alkalimetall bei den verschiedenen MeX_2 -Verbindungen von der Menge des eingelagerten Alkalimetalls abhängig ist, und zwar in dem Sinn, daß die Aufweitung mit steigender Alkalimenge kleiner wird, vgl. zum Beispiel $K_{0,5}\text{WS}_2 = 2,00 \text{ \AA}$, $K_{0,6}\text{MoS}_2 = 1,95 \text{ \AA}$, $K_{0,8}\text{ReS}_2 = 1,65 \text{ \AA}$. Die auffallend große Aufweitung in den beiden Lithiumverbindungen, die mit $3,35 \text{ \AA}$ sogar die Aufweitung in den Cäsiumverbindungen übertrifft, ist durch die zusätzlich an die Li-Ionen gebundenen NH_3 -Molekeln bedingt.

Ein charakteristischer Unterschied gegenüber den Metallgraphitverbindungen besteht darin, daß keine stufenweise Einlagerung des Metalls eintritt. Bietet man dem Metallchalkogenid weniger Alkalimetall an, als zur Bildung der «1. Stufe» erforderlich ist, so bleibt ein entsprechender Anteil MeX_2 unverändert.

Interessant und für die Bindungsverhältnisse aufschlußreich ist das magnetische Verhalten der Einlagerungsverbindungen. Sie sind diamagnetisch wie die Ausgangssulfide MoS_2 und WS_2 , doch ist mit der Einlagerung des Alkalimetalls eine deutliche Erniedrigung des Diamagnetismus verbunden. Das bedeutet, daß dem Diamagnetismus der Ausgangssulfide in den Einlagerungsverbindungen ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus überlagert ist. Dieser Paramagnetismus, bezogen auf 1 g-Atom eingelagertes Alkalimetall, liegt in der Größe von $\chi_{\text{At}} = +80$ bis $+100 \cdot 10^{-6}$ und entspricht damit dem temperaturunabhängigen Paramagnetismus eines Metalls. Die Verbindungen besitzen also überwiegend metallischen Charakter, wie dies auch schon aus ihrem pyrophoren Verhalten und ihrer Reaktion mit Wasser hervorgeht. Aber der metallischen Bindung wird zweifellos auch ein gewisser Anteil einer

polaren Bindung überlagert sein, den man durch die Grenzformel $\text{A}^+(\text{MeX}_2)^-$ ausdrücken kann. Diese Formel soll zum Ausdruck bringen, daß die mit dem Alkalimetall in das MeX_2 -Gitter eingebrachten Elektronen in der polaren Form bevorzugt den MeX_2 -Schichten zuzuordnen sind. Doch ist dies nicht so zu verstehen, daß die Elektronen bei bestimmten Kationen lokalisiert sind, denn dann lägen Me^{3+} -Kationen mit ungerader Elektronenzahl vor, die sich durch einen temperaturabhängigen Paramagnetismus zu erkennen geben müßten.

Ausgehend von der polaren Grenzformel $\text{A}^+(\text{MeX}_2)^-$ wird jetzt auch verständlich, daß die Aufweitung vom Alkaligehalt abhängig ist, siehe dazu die obige Reihe. Wenn mehr Alkali-Ionen eingelagert sind, wird die Bindung zu den benachbarten negativen MeX_2 -Schichten stärker werden. Dies wiederum wird sich in einer Kontraktion des Gitters in der *c*-Richtung auswirken. Je ausgeprägter die Tendenz des Metallchalkogenids ist, als Elektronenakzeptor aufzutreten, desto mehr Alkalimetall wird eingelagert werden. So findet auch die Abstufung im Alkaligehalt eine plausible Deutung.

III 3. TiS_2 - und TiSe_2 -Einlagerungsverbindungen

Die Einlagerung von Alkalimetall ist nun aber nicht auf die im MoS_2 -Typ auftretenden Chalkogenide beschränkt. Auch die im PbJ_2 -Typ kristallisierenden Titanverbindungen, das messinggelbe TiS_2 und das violette TiSe_2 , die beide Halbleiter sind, reagieren mit der Alkali-Ammoniak-Lösung in ähnlicher Weise und liefern schwarze Produkte, die zwar nicht mehr pyrophor sind, aber durch Wasser unter H_2 -Entwicklung zersetzt werden. Die eingelagerte Menge Alkalimetall ist, wie die Formeln in Tabelle 3 erkennen lassen, größer als bei den entsprechenden Molybdän- und Wolframverbindungen. Im Natrium-Titandiselenid wird sogar fast die stöchiometrische Zusammensetzung NaTiSe_2 erreicht. Dem hohen Alkaligehalt entspricht auch eine verhältnismäßig kleine Aufweitung. Dies deutet darauf hin, daß in den Titanverbindungen der ionogene Charakter schon etwas stärker hervortritt als in den Molybdän- und Wolframverbindungen. Aber auch die Titanverbindungen zeigen nur einen schwachen, fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus, so daß der Anteil diskreter Ti^{3+} -Ionen nur gering sein kann. Dem stärker polaren Charakter der Titanverbindungen entspricht ferner, daß die Lithiumverbindung NH_3 -frei auftritt.

Tabelle 3. Alkali- TiX_2 -Verbindungen

Analytische Zusammensetzung	J_c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]	Analytische Zusammensetzung	J_c in [Å]	Aufweitung pro Alkalischicht in [Å]
TiS_2	5,6 ₇	—	TiSe_2	6,0 ₁	
$\text{Li}_{0,6}\text{TiS}_2$	6,1 ₆	0,49			
$\text{Na}_{0,6}\text{TiS}_2$	3 · 6,6 ₆	1,01	$\text{Na}_{0,95}\text{TiSe}_2$	3 · 6,9 ₉	0,98
$\text{K}_{0,8}\text{TiS}_2$	3 · 7,5 ₆	1,89			
$\text{Cs}_{0,6}\text{TiS}_2$	3 · 8,3 ₆	2,69			

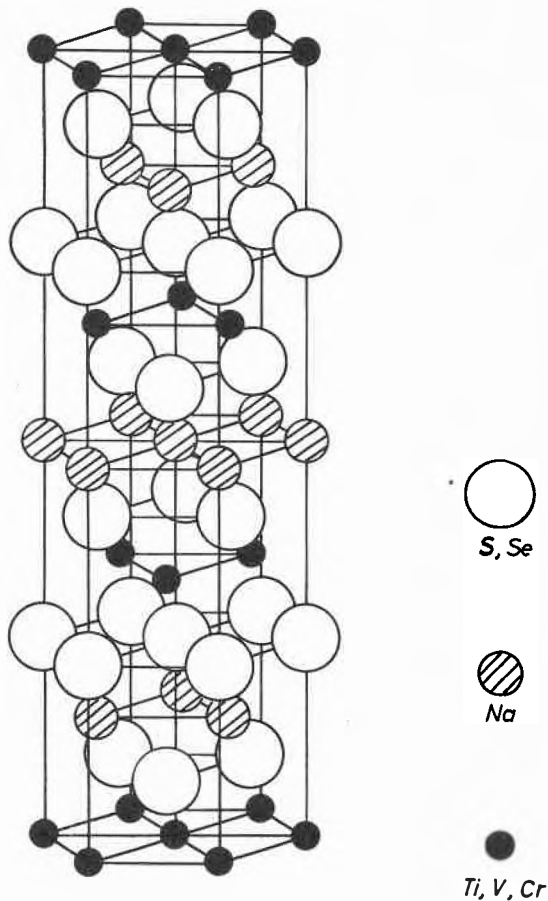


Abb. 6. Kristallstruktur der im NaHF_2 -Typ kristallisierenden Verbindungen NaMeX_2 mit $\text{Me} = \text{Ti, V oder Cr, X} = \text{S oder Se}$ (Gitterdimensionen siehe Tabelle 4)

Die Struktur der Natrium- TiS_2 - und Natrium- TiSe_2 -Verbindung ist in Abb. 6 dargestellt. Die TiX_2 -Schichten sind durch die eingelagerten Alkalisichten voneinander getrennt, aber abweichend von der Anordnung im ursprünglichen TiS_2 bzw. TiSe_2 gegeneinander versetzt, so daß die c -Achse 3 TiX_2 -Schichten und 3 Na-Schichten umfaßt.

Bemerkenswert ist nun, daß der gleiche Strukturtyp (NaHF_2 -Typ) mit nur geringfügig abweichenden Gitterdimensionen auch bei den Thio- und Selenoverbindungen des Chroms, NaCrX_2 , auftritt. Natriumthiochromat (III) sieht orangefarben aus, wird durch Wasser nicht zersetzt, besitzt keine Leitfähigkeit und zeigt den für freie Cr^{3+} -Ionen zu erwartenden Paramagnetismus, d. h. diese Verbindung ist eine echte salzartige Thioverbindung. Den Übergang von den noch überwiegend metallischen Charakter besitzenden Titanverbindungen zu den ionogenen Chromverbindungen bilden die im gleichen Gitter kristallisierenden Alkalinanadinchalkogenide³⁹, NaVS_2 und NaVSe_2 , vgl. dazu die Zusammenstellung in Tabelle 4. Man erhält diese Verbindungen allerdings nicht durch Einlagerung von Natrium in VS_2 bzw. VSe_2 – hierbei tritt Reduktion des Chalkogenids zum Metall

³⁹ C. H. ELSTERMANN, Dissertation Tübingen 1965.

ein –, sondern analog wie die entsprechenden Chromverbindungen nur durch Umsetzung von Na_2X mit V_2X_3 . Die schwarzen Verbindungen sind an der Luft beständig und werden durch Wasser nicht mehr unter Wasserstoffentwicklung, sondern nur hydrolytisch zersetzt. Im magnetischen Verhalten nehmen sie eine Mittelstellung zwischen den Titan- und Chromverbindungen ein.

Tabelle 4. Alkali- MeX_2 -Einlagerungsverbindungen \rightarrow Alkali-thiometallate (III)

Verbindung	$\text{Na}_{0,6}\text{TiS}_2$	NaVS_2	NaCrS_2
Farbe	schwarz	schwarz	orange
Gitterkonstanten [Å]			
$a =$	3,5 ₃	3,5 ₇	3,5 ₃
$c =$	20,0 ₄	19,6 ₅	19,4 ₉
Magnetisches Moment BM			
$\mu_{\text{eff}} (T = 293^\circ)$	0,61	2,1	3,7
$\mu_{\text{theoret.}}$	1,73	2,83	3,87
Spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]	gering	0,2	$> 10^8$
Reaktion mit Wasser	H_2 -Entwicklung	langsame Hydrolyse	beständig

Ein Vergleich dieser drei isostrukturellen Verbindungen zeigt deutlich, daß mit der Zahl der $3d$ -Elektronen ($\text{Ti}^{3+} = 3d^1$, $\text{V}^{3+} = 3d^2$, $\text{Cr}^{3+} = 3d^3$) die Tendenz zur Delokalisierung der Elektronen abnimmt. In der Chromverbindung sind die drei $3d$ -Elektronen ausschließlich beim Metall lokalisiert, so daß die Verbindung ionogenen Charakter hat. In der Titanverbindung kommt es bei etwa gleichem Metall-Metall-Abstand wegen der weiterreichenden Elektronenwolke des einen $3d$ -Elektrons zu Überlappungen der Orbitale und allgemein zu Wechselwirkungen zwischen den Kationen, wodurch die Verbindung metallischen Charakter gewinnt.

III 4. Weitere Einlagerungsverbindungen

Auch die Erdalkalimetalle sowie Europium lassen sich aus ihren ammoniakalischen Lösungen in Metallchalkogenide MeX_2 einlagern. Näher untersucht wurden bisher nur die mit Europium erhaltenen Verbindungen, deren analytische Zusammensetzung, Gitterkonstanten und Aufweitung in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Tabelle 5. Europium- MeX_2 -Verbindungen (Die hier aufgeführten Verbindungen enthalten 1 NH_3 pro 1 Eu)

Analytische Zusammensetzung	J_c	Aufweitung pro Eu-Schicht in [Å]	Magnetismus μ_{eff} in BM für 1 Eu	
	in [Å]		$T = 293^\circ$	83°K
$\text{Eu}_{0,6}\text{WS}_2$	18,7 ₃	3,2	7,9	9,4
$\text{Eu}_{0,4}\text{WSe}_2$	19,3 ₂	3,2	–	–
$\text{Eu}_{0,7}\text{MoSe}_2$	19,3 ₁	3,2	7,9	10,5
$\text{Eu}_{0,4}\text{MoTe}_2$	20,3 ₇	3,3	7,7	10,1
$\text{Eu}_{0,6}\text{TaS}_2$	18,0 ₈	3,0	–	–
$\text{Eu}_{>0,4}\text{TiS}_2$	18,2 ₄	3,4	7,9	9,1

Die Umsetzung mit Europium verläuft jedoch wesentlich langsamer als mit den Alkalimetallen und gelingt nur, wenn die Ausgangschalkogenide sehr feinteilig sind. Im Fall des Titansulfids war ein vollständiges Durchreagieren der Kristalle überhaupt nicht zu erreichen, denn im Reaktionsprodukt war röntgenographisch stets noch ein kleiner Anteil unumgesetztes TiS_2 nachzuweisen. Daher ist der Europiumgehalt der Einlagerungsverbindung in Wirklichkeit höher als der analytisch gefundene Wert für das inhomogene Reaktionsprodukt.

Überraschend sind die hohen Europiumgehalte der Einlagerungsverbindungen. Obwohl jedes Eu-Atom zwei Elektronen in das Wirtsgitter mitbringt, ist z. B. in den Wolframverbindungen das stöchiometrische Verhältnis $\text{Eu} : \text{WX}_2$ ebenso groß wie das Verhältnis $\text{Alkali} : \text{WX}_2$, in den Europium-MeSe₂-Verbindungen ist es sogar größer als in den Alkali-MeSe₂-Verbindungen. Sämtliche Europium-Verbindungen enthalten 1 NH_3 pro 1 Europium. Dies ist vermutlich auf die größere Feldstärke des höher geladenen Europiums zurückzuführen.

Das zusätzlich eingelagerte Ammoniak bewirkt wie bei den Lithiumverbindungen die große Aufweitung von 3,0 bis 3,4 Å. Im magnetischen Verhalten machen sich gegenüber den Europiumgraphitverbindungen nur ge-

ringfügige Abweichungen bemerkbar, woraus man schließen darf, daß zwischen den Graphit- und den MeX_2 -Einlagerungsverbindungen hinsichtlich der Konstitution keine prinzipiellen Unterschiede bestehen.

Abschließend sei noch einmal hervorgehoben, daß natürlich nicht alle Metallchalkogenide MeX_2 zur Bildung von Einlagerungsverbindungen befähigt sind. So reagiert SnS_2 , das wie TiS_2 im PbJ_2 -Typ kristallisiert, mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Zinn(II)-sulfid, metallischem Zinn und Natriumthio-stannat mit 2- und 4-wertigem Zinn. Bei großem Überschuß von Natrium treten auch Polystannide auf. Platindisulfid wird zum Metall reduziert. Gleiches gilt für CrSe_2 . Eine Einlagerung von Metall findet in diesen Fällen nicht statt, weil eine der obengenannten drei Bedingungen nicht erfüllt ist.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit verdanke ich meinen Mitarbeitern: Dr. E. SCHULZE, Dr. O. RUBISCH, Dr. H. H. SICK, Dr. G. GRAMS, Dr. W. OSTERTAG, Dr. J. GELINEK, Dipl. Chem. C. H. ELSTERMANN und Dipl. Chem. G. WINTER.

Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die die Untersuchungen durch Sachbeihilfen großzügig unterstützt haben.