

**Struktur und Bildungskinetik von
Intercalationsverbindungen
des Fullerenes C₆₀**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg**

**vorgelegt von
Mehdi Alidoosti
aus Varamin / Iran**

Hamburg 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 23.Oktober 2000

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde unter der Leitung von
Professor Dr. W. Metz am Insitut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
angefertigt.

Hauptgutachter: Prof. Dr. W. Metz

Mitgutachter: Prof. Dr. H. Lechert

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Darstellung und Trennung von Fullerenen	6
2.1	Verschiedene Darstellungsmethoden.....	6
2.2	Lichtbogen-Methode.....	8
2.3	Methoden zur Trennung von Fullerenen.....	10
3	Eigenschaften der Fullerene	13
3.1	Bildungsmechanismus der Fullerene.....	13
3.2	Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur im molekularen Fulleren C ₆₀	15
3.3	Kristallstruktur von Fulleren C ₆₀	17
3.4	Chemie des Fulleren C ₆₀	19
3.4.1	Überblick.....	19
3.4.2	Organische Verbindungen.....	20
3.4.3	Hetero-Fullerene.....	22
3.4.4	Endohedrale Verbindungen.....	22
3.4.5	Intercalationsverbindungen von Fulleren C ₆₀	24
3.4.6	Kristallstruktur von C ₆₀ -Intercalationsverbindungen.....	25
4	Die Fulleren-Iod-Verbindung C₆₀I₄	27
5	Messmethoden	30
5.1	Röntgenbeugung.....	30
5.2	Das Rietveld-Verfahren.....	30
5.3	Berechnung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für C ₆₀ I ₄	36
5.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	37
6	Experimentelles	40
6.1	Darstellungsapparatur für Fullerene.....	40
6.2	Trennung des C ₆₀ / C ₇₀ -Gemisches.....	42
6.3	Vorbereitung des Fulleren C ₆₀ für die Einlagerung.....	43
6.4	Durchführung der kinetischen Versuchsreihen.....	45
6.5	De-Intercalation von Iod aus C ₆₀ I ₄ -Verbindungen.....	47

7	Messungen und Diskussion der Ergebnisse.....	50
7.1	Der Intercalationsprozess.....	50
7.1.1	Bestimmung des Lösemiteleinflusses auf die Einlagerung von Iod.....	50
7.1.2	Schlussfolgerung.....	56
7.2	Zum Bildungsmechanismus der Einlagerungsverbindung $C_{60}I_4$	58
7.2.1	Versuchsdurchführung.....	58
7.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	59
7.3	Struktur der Verbindungen.....	62
7.3.1	Struktur der $C_{60}I_4$ -Einlagerungsverbindung.....	62
7.3.2	Struktur der Fulleren-Iod-Verbindung aus der Reaktion bei 22 °C.....	70
7.3.3	Gitter der Reaktionsproduktes von Fulleren C_{60} und Diethylether.....	73
7.3.4	Gitter der Reaktionsproduktes von Fulleren C_{60} und Tetrachlormethan bzw. Trichlormethan.....	74
7.4	Kinetik der Einlagerungsreaktion.....	76
7.4.1	Theoretische Überlegungen zur Kinetik der Reaktion.....	76
7.4.2	Bestimmung der Reaktionsordnung der Einlagerung von Iod in das Fulleren-Gitter.....	80
7.4.3	Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.....	85
7.5	Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen an Fulleren-Iod- Verbindungen.....	94
8	Einlagerungsverbindung von Fulleren C_{60} mit $SnCl_4$.....	99
8.1	Darstellung.....	99
8.2	Gitter der Fulleren-Zinn(IV)-chlorid-Verbindung.....	100
9	Zusammenfassung.....	102
10	Summary.....	106
11	Literaturverzeichnis.....	110

Anhang

Chemikalienverzeichnis

1 Einleitung

Das hochsymmetrische Molekül C_{60} wurde zum ersten Mal in einem Artikel von EIJI OSAWA in Kagaku (in japanisch) [OK71] im Jahre 1970 erwähnt. OSAWA diskutierte die Vermutung, dass dieses Molekül stabil sein sollte. Im darauf folgenden Jahr beschrieben er und YOSHIDA dieses Molekül in einem Buch über die aromatischen Moleküle [YOA71] ausführlicher (auch in japanisch).

In einem Artikel vom Jahre 1966 diskutierte DANIEL JONES unter dem Pseudonym Daedalus in New Scientist [J66] die Möglichkeit der Bildung von Kugeln aus Graphit analog zu den von dem Architekten BUCKMINSTER FULLER konstruierten freitragenden Kuppelkonstruktionen. Auch Berechnungen mit der Hückel-Theorie [BG73,D81] ergaben ein hoch symmetrisches Molekül-Modell für C_{60} .

In den Jahren 1975 bis 1978 entdeckten Radioastronomen [K82] in den kalten Dunkelwolken des interstellaren Raums die langkettigen Polycyanide, die von einer bestimmten Art der Roten Riesensterne, den Kohlenstoffsternen, ausgestoßen werden sollten. Diese Vermutung konnte 1985 durch Experimente an Kohlenstoffclustern bestätigt werden. In dieser Zeit entwickelten RICKY SMALLEY und Mitarbeiter in der Rice University [DDP81] eine Laser-Technik, mit der die Bedingungen auf den Kohlenstoffsternen simuliert werden sollten, wenn man damit Graphit zum Verdampfen brachte.

Im Verlauf dieser Clusteruntersuchungen fand man eine stabile Kohlenstoffverbindung, C_{60} , die sich spontan in dem Plasma gebildet hatte, das von einem auf ein Graphit-Target fokussierten Laser erzeugt wurde [KHO85].

Bis 1990 waren Fullerene, insbesondere C_{60} , das Objekt vieler theoretischer Untersuchungen hinsichtlich ihrer Stabilität [NS86,LA87], Elektronenenergie [S86,HBR86,LVR87], optischen Spektren [LVR87], Schwingungsmoden [WH89,SM89] und der elektrischen und magnetischen Eigenschaften [FLZ90,HE90]. Es war jedoch nicht möglich, makroskopische Mengen des Materials zu produzieren, um seine chemischen

und physikalischen Eigenschaften untersuchen und die theoretischen Berechnungen auf ihre Richtigkeit überprüfen zu können.

1990 berichteten W. KRÄTSCHMER und Mitarbeiter auf einer Astronomiekonferenz [KFH90], sie hätten die IR-Absorptionsbanden von C_{60} in einem Kohlenstoffstaub gemessen, den sie durch Verdampfen von Graphit mittels Lichtbogen in einer Inertgas-Atmosphäre erhalten hatten.

Unabhängig davon lieferten ähnliche Experimente von R. TAYLOR und Mitarbeiter in Sussex [TAK90] gleiche Ergebnisse.

Seit der Entdeckung einer praktikablen Darstellungsmethode für Fullerene durch KRÄTSCHMER [KLF90] hat die Erforschung dieser neuen Kohlenstoffmodifikation einen explosionsartigen Charakter angenommen. Während im Jahre 1985 die Zahl der Veröffentlichungen über Fulleren-Forschung weniger als 10 betrug, stieg sie im Jahre 1991 auf ca. 600. Ihre Aufteilung nach Herkunftsländern zeigt die USA mit großem Vorsprung in der Spitze des Rennens an, gefolgt von Großbritannien, Deutschland, Japan, Frankreich und Schweden [B92]. Es erscheinen seitdem im Schnitt fast täglich neue Veröffentlichungen.

Neben den „klassischen“ ballförmigen Fullerenen wurden weitere Formen gefunden. Im Zuge seiner Fulleren-Forschung stieß SUMIO IIJIMA [I91] auf stäbchenförmige Fasern in Form winziger Nadeln oder Röhren aus reinem Kohlenstoff, die sogenannten Nanoröhrchen (eng.: Nanotubes). Man unterscheidet grundsätzlich zwischen ein- und mehrwandigen Strukturen. Die SWNTs (single walled carbon nanotube) bestehen aus einer einzelnen aufgerollten Graphenschicht, während sich die MWNTs (multi walled carbon nanotube) aus mehreren konzentrisch angeordneten Graphenzylinder mit einem Zwischenabstand von 340 pm zusammensetzen. Der Abstand der Graphenzylinder in den MWNTs ist somit etwas größer als die Distanz zweier Ebenen in Graphit (335 pm). Die Durchmesser dieser Moleküle betragen zwischen 2 und 30 nm, wobei 2 bis 50 Zylinder ineinanderstecken. Die Enden der Röhrchen sind durch gewölbte polyedrische Kappen verschlossen, die aus einem Netz von Kohlenstoff-Fünf- und Sechsecken bestehen.

Ein Jahr später entdeckte DANIEL UGARTE [U92], dass bei der Bestrahlung von Ruß aus dem Lichtbogen mit Elektronen zwiebelähnliche Strukturen gebildet werden. Dabei handelt es sich um Fullerene unterschiedlicher Größe, die konzentrisch ineinander verschachtelt sind und gleichsam die einzelnen „Zwiebelschalen“ bilden. Bei sehr langen Bestrahlungszeiten fand Ugarte Kohlenstoffzwiebeln mit Durchmessern von einigen 100 nm. Der Abstand zwischen den Schalen von 340 pm ist nur geringfügig größer als die Distanz zweier Ebenen in Graphit. Der Kern einer Zwiebel (Durchmesser 600 bis 1000 pm) hat in etwa die Größe eines C_{60} -Moleküls.

Das C_{60} -Molekül stellt eine Art dreidimensionales "Superbenzol" dar, aus dem sich ein ganzer Zweig der Benzolchemie entwickelt hat. Es sind bereits zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die von solchen Versuchen berichten [H94,S92]. Mit dieser Arbeitsrichtung befaßt sich vorliegende Arbeit nicht. Eine Einschränkung in der Fülle der zu berücksichtigenden Literatur ist für uns dadurch gegeben, dass unsere Interessen an den Fullerenen von der langjährigen Arbeit und Erfahrung mit Graphit-Intercalationsverbindungen abgeleitet sind. So sollen in erster Linie Reaktionen der Fullerene mit Stoffen, die beim Graphit Verbindungen vom Akzeptor-Typ bilden, untersucht werden. Dies sind Reaktionspartner mit erhöhter Elektronenaffinität (Lewis-Säuren) wie Metallhalogenide, -nitrate oder -oxide. Reine Darstellungsaspekte für Fullerene sowie ihre physikalische Charakterisierung stehen nicht im Vordergrund.

C_{60} kann auch als dreidimensionaler Graphit betrachtet werden, in dem einige Sechsringe durch Fünfringe ersetzt worden sind. Im Kristall werden die C_{60} -Kugeln durch nur schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, außerdem sind 26% des Volumens zwischen den Kugeln leer und können eventuell mit fremden Stoffen besetzt werden. Die Einlagerung kann wie im Falle des Graphits zu einer Aufweitung aber im Falle der Fullerene auch zu einer Kontraktion des Gitters führen, weil die Wirkung der Bindungskräfte nicht durch geometrisch einengende Faktoren eingeschränkt wird. Mit Alkalimetallen dotiertes C_{60} ist schon seit langem bekannt und ist wegen seiner Supraleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen weitgehend untersucht worden [RMF92, ZFC91, MRF92]. Solche Produkte stellen Dotierungen mit Donor-Charakter dar.

Im Vergleich zu Donor-Dotierungen werden Akzeptor-Dotierungen in der Literatur selten erwähnt. Dotierungsversuche mit MoF_6 brachten keine eindeutigen Ergebnisse

[HDD93, YBL95]. Das große Ionisationspotential [LN91, H93] von C_{60} scheint ein Hindernis für die Bildung von Verbindungen des Akzeptortyps zu sein.

Die Verbindung $C_{60}I_4$ soll das erste Beispiel für Fulleren-Dotierung ohne Elektronentransfer zwischen C_{60} und Gast [ZCF92, KAK93, CZC95] sein. Sie wurde in einer Dampfphasen-Reaktion bei 250 °C in 3 Tagen in einer evakuierten Ampulle hergestellt. Bei ihr konnte keine Supraleitfähigkeit bei Temperaturen bis zu 4 K beobachtet werden. Der Dampfdruck von Iod bei 250 °C beträgt etwa 3-4 bar. Weitere Ausführungen über die Verbindung $C_{60}I_4$ werden in Kapitel 4 gemacht.

Wegen der großen inneren Oberfläche besitzt festes Fulleren C_{60} eine sehr hohe Affinität, Stoffe aus der Umgebung zu adsorbieren, und kann deshalb als molekulares Analogon von mikroporösen Kohlenstoffen aufgefaßt werden [SBB93]. Die Adsorptions-Isotherme von N_2 deutet auf eine mikroporöse Oberfläche hin [KI93].

NMR-Untersuchungen an C_{60} zeigen, dass die Adsorption von O_2 einen großen Einfluß auf die dynamischen Eigenschaften von Fulleren hat. Das mit O_2 umgebene Molekül besitzt keine freie Rotation mehr, die sonst im festen Zustand bis herab zu 5 K vorliegt [FH93]. Trotzdem scheint Sauerstoff keinen Effekt bezüglich der Fernordnung-Struktur des Systems zu besitzen (die Röntgendiffraktogramme sind für reines C_{60} und mit O_2 verunreinigtes identisch). Dies erklärt einige Uneinstimmigkeiten in der Chemie des Fulleren C_{60} , dass nämlich Proben mit identischen kristallographischen Eigenschaften unterschiedliches chemisches Verhalten zeigen. Ähnlich dem Sauerstoff kann C_{60} auch andere Atome oder Moleküle mit ähnlichen Radien wie Stickstoff und Argon aus der Umgebung adsorbieren [BBF93].

Fulleren C_{60} verhält sich in Lösemitteln den gelösten Stoffen gegenüber ähnlich wie in der Atmosphäre. Es können sowohl gelöste Stoffe als auch das Lösemittel selbst adsorbiert werden, wie die C-H-Schwingungen im IR-Spektrum von aus organischen Lösemitteln gefälltem Fulleren dies bestätigen [WBG92].

Andererseits bietet die Durchführung der Dotierung aus einer Lösung des zu dotierenden Stoffes, in der C_{60} als Feststoff vorliegt, eine bequeme Methode, den Reaktionsmechanismus hinsichtlich des Endproduktes und dessen Struktur, der Reaktionskinetik

und der Keimbildung als Parallele zu den Graphiteinlagerungen zu untersuchen. Dabei müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass der Einfluß der Lösemittel-Moleküle vernachlässigbar bleibt.

Die Theorie der Keimbildung für Intercalationsreaktionen von Graphit aus der Gasphase ist weitgehend untersucht [MS78,MM79,MS82]. In Anwesenheit von Chlor bedeckt das Metallchlorid die Oberfläche des Graphits, um dann mit Chlor in einer Oberflächenreaktion die Keimbildung zu starten. Die Keimbildung bedarf einer hohen Aktivierungsenergie und ist deshalb der geschwindigkeitbestimmende Schritt.

2 Darstellung und Trennung von Fullerenen

2.1 Verschiedene Darstellungsmethoden

In der Literatur finden sich mehrere Methoden zur Darstellung von Fullerenen. Die erste Methode beruht auf einer Laser-Technik, die von KROTO und SMALLEY [KHO85] entwickelt wurde. Ein gepulster Laser-Strahl ist durch eine Düse auf eine rotierende Graphitscheibe fokussiert. Ein kontinuierlicher Helium-Strom sorgt für die notwendige Abkühlung und trägt den gebildeten Ruß zur weiteren Untersuchung in ein Massenspektrometer. Durch diese Laserverdampfungsmethode konnten maximal einige zehntausend Cluster erzeugt werden, so dass die schon damals richtigen Strukturhypothesen der Autoren für C_{60} und C_{70} nicht durch chemische Experimente oder Festkörperuntersuchungen untermauert werden konnten.

Neben der Lichtbogen-Methode von KRÄTSCHEMER et al, die später ausführlich beschrieben wird, sind auch andere Methoden zu erwähnen, die von geringerer Effizienz sind und deshalb hier nur kurz angesprochen werden.

Das Vorkommen von Fullerenen in Flammen wurde erstmals 1987 beschrieben [GLH87]. Bei normaler oder auch technischer Verbrennung ist die Bildung von Fullerenen so gering, dass man sie nur mit den empfindlichsten Analysemethoden nachweisen kann. Mit speziellen Brennstoffen und unter besonderen Brennbedingungen kann man im Labor jedoch Flammen realisieren, in denen Fullerene und Ruß in etwa gleichem Ausmaß entstehen [Z86, KM88, CS88, K88]. J. B. HAWARD und Mitarbeiter berichten von einer Flammentechnik [HMM91], mit der Fullerene C_{60} und C_{70} in verschiedenen Verhältnissen synthetisiert werden. Bei der Verbrennung von 1 kg brennbarem Kohlenwasserstoff (Benzol oder Acetylen) konnten 3 g Fullerene mit C_{70}/C_{60} -Verhältnissen zwischen 0,26 und 5,7 erhalten werden. Ausbeute und Verhältnis hängen hier sehr stark von Temperatur, Druck, Kohlenstoff/ Sauerstoff-Verhältnis und Verweilzeit der Kohlenstofffragmente in der Flamme ab. Später konnte diese Methode hinsichtlich Aus-

beut und C_{60}/C_{70} -Verhältnis leicht verbessert werden [HLM92]. Ebenfalls schlechte Ausbeute liefert die Pyrolyse von Naphthalin [TLK93].

KEN-ICHI YOSHIE et al [YKE92] berichten von einer Ausbeute von 7% in einem Thermal-Plasmaverfahren bei atmosphärischem Druck. In ein Hydridplasma mit einer Temperatur von über 6000 K wird zusammen mit einem Argonstrom Kohlenstoffstaub, Benzol oder Acetylen gebracht. Auf der anderen Seite des Plasmas werden unter Kühlung die entstandene feste Kohlenstoffprodukte gesammelt, die jedoch nur im Falle des Eduktes Kohlenstoffstaub Fullerene enthalten.

PETER et al [PJ92] erzeugten Fullerene in einem Hochfrequenzofen in Helium-Atmosphäre. Hierbei wurden zylindrische Formkörper aus verschiedenen Kohlenstoffqualitäten induktiv geheizt und verdampft. Graphit verdampfte bereits oberhalb 2500 °C, der Ruß enthielt jedoch keine Fullerene. Führt man die Verdampfung bei 2700 °C durch, erhielt man aus dem abgeschiedenen Ruß Fullerene in 10 - 12%-iger Ausbeute.

Eine weitere Methode ist die Herstellung von Fullerenen mit Hilfe von Sonnenlicht [CTA93]. Die Autoren versprechen sich sehr große Vorteile gegenüber den alten Verfahren, vor allem im Bezug auf deren hohe Ausbeuteverluste und bezüglich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. In einem ersten erfolgreichen Versuch wurde eine Ausbeute von fast 100% erhalten.

Zuletzt sei bemerkt, dass auch natürliche Fullerenvorkommen auf der Erde entdeckt wurden. In einem in Karelien (Russland) vorkommenden kohlenstoffreichen Mineral „Shungit“ wurden Spuren von C_{60} und C_{70} gefunden [BTH92]. Ebenso wurden geringe Mengen an Fullerenen in dem durch Blitzeinschlag entstandenen glasartigen Mineral Fulgurit (Colorado) entdeckt [DBW93]. In beiden Fällen gelang die Identifizierung über Massenspektroskopie. Offensichtlich entstehen Fullerene auf natürliche Weise unter extremen Bedingungen, die denen der künstlichen Herstellungsverfahren nahekommen.

2.2 Lichtbogen-Methode

1985 beschrieben KRÄTSCHMER, SORG und HUFFMAN [KSH85] zum ersten Mal eine Apparatur zum Verdampfen von Graphit zur in-situ- Untersuchung der isolierten Kohlenstoffcluster, siehe Abb. 6.1 .

Zwischen zwei Graphitelektroden wird eine Spannung von etwa 100 V angelegt. Ein elektrischer Lichtbogen entsteht, wenn man die beiden Stäbe kurzzeitig zur Berührung bringt und dann auf eine Entfernung von 1 bis 2 cm auseinander zieht. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses bei Berührung der Elektroden ist die Vorschaltung eines ohmschen Widerstandes zur Strombegrenzung erforderlich. Während der Bogen selbst verhältnismäßig wenig Licht aussendet, geraten die Enden der beiden Elektroden in Weißglut und verbrennen. Ihr Abstand muß deshalb nachreguliert werden. Die Elektrodenhalter aus Kupfer und das Gehäuse (Edelstahl) werden durch Wasserumlauf gekühlt. Ein kontinuierlicher Heliumstrom sorgt dafür, dass im Dampf gebildete Fragmente die heiße Zone im Lichtbogen in einer angemessenen Zeit verlassen, um sich zu Fullerenen zu vereinigen. Die Corannulene-artigen Fragmente sind sehr reaktiv und werden von Verunreinigungen wie O_2 , N_2 , H_2 und Kohlenwasserstoffen an aktiven Stellen angegriffen und stehen nicht mehr zur Bildung von Fullerenen zur Verfügung. Aus diesem Grunde muß das Helium präzise gereinigt werden. Eine Entgasung der Graphitelektroden ist ebenso erforderlich. Hierzu werden sie vor dem Anlegen der Spannung geheizt und evakuiert und nochmals mit Helium gespült und wieder evakuiert.

Diese Art der Lichtbogenerzeugung wird "resistive heating" genannt [AAA90], während sich die Elektroden bei "contact arc" knapp berühren und damit der Hauptteil der Energie zum Erhalten des Lichtbogens verbraucht wird und nicht in ohmsche Wärme umgewandelt wird. Von diesen beiden Methoden scheint "contact arc" bessere Ausbeuten zu liefern. SHINAHARA et al [SSS91] berichten, dass das Anlegen einer Gleichspannung ebenso bessere Ergebnisse erbringt als Wechselspannung. Bei höheren Stromstärken wird das C_{60} / C_{70} -Verhältnis stark zugunsten von C_{70} verändert. MITTELBACH et al [MHS92] erhielten bis zu 50% C_{70} mit einer Stromstärke von 400 A .

Es sind auch Lichtbogenverfahren bekannt, bei denen Argon statt Helium als Inertgas verwendet wird. TAYLOR et al. [THA90] wenden dabei die elektrische Widerstandshei-

zung bei Argondrücken zwischen 50 und 100 mbar an und erhalten Ausbeuten bis zu 8% mit einem C_{60} / C_{70} -Verhältnis von 5:1. Auch molekularer Stickstoff ist als Inertgas verwendet worden [HCC91].

Fullerene können auch durch Plasmaentladung dargestellt werden [PWC91]. Hier wird von den Autoren während der Graphitverdampfung durch „resistive heating“ kein kontinuierlicher Heliumstrom, sondern eine stehende He-Atmosphäre von 270 mbar bei 18 V und 60 A benutzt. Dies führt zum Leuchten des Helium-Kohlenstoff-plasmas und nicht zu einem „normalen“ Lichtbogen. Das Verfahren führt zu einer Gesamtausbeute von 44%. Zwei Drittel davon sind im Benzolextrakt (hauptsächlich C_{60} und C_{70} im Verhältnis 3:1) und ein Drittel im 1,2,3,5-Tetramethylbenzolextrakt (hauptsächlich höhere Fullerene bis hin zu C_{200}) enthalten. Die Autoren erklären die höheren Ausbeuten im Vergleich zu den oben beschriebenen Verfahren damit, dass der Großteil der verwendeten Energie nicht als Ohmsche Wärme verbraucht, sondern für das Plasma investiert wird. Ferner glüht nur ein kleiner Teil der Kohlenstoff-elektrode, und der statische Heliumdruck könnte dafür sorgen, dass die Fullerene mehr „Zeit“ haben, sich zu bilden und nicht zu früh weggepumpt werden.

Die UV-Strahlen, erzeugt durch den Lichtbogen, verringern die Ausbeute an Fulleren. Deshalb verwendeten A. WATSON et al [WM 96] einen Reaktor, dessen Innenfläche mit einem Hochtemperatur-Lack bedeckt war, und erzielten höhere Ausbeuten.

Auch unterschiedliche Extraktionsmethoden beeinflussen die Ausbeute sehr stark. Eine Soxhlet-Extraktion ergibt im Normalfall eine größere Ausbeute als einfaches Kochen des Rußes im Lösungsmittel. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Löslichkeit des Fullerenes bei den gängigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur am größten ist [RMH92]. Eine genauere Beschreibung der Extraktion ist im Zusammenhang mit der Trennung der Fullerene im nächsten Abschnitt gegeben. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Herstellung der Fullerene und deren Ausbeute.

Tabelle 2.1. Darstellungsmethoden für Fullerene

Ausbeute			Stromstärke	Spannung	He-Druck	Art des Lichtbogens	Ref.
*	DC	AC	[A]	[V]	[mbar]		
[%]	[%]	[%]					
	8	8	100	50	37 - 75	resistive	THA90
14			140 - 180	?	225	resistive	AAA90
	12	-	200 - 250	?	20	contact arc	SSS91
5 - 10			?	?	100 - 200	resistive	CBC91
	-	10 - 20	100 - 200	10 - 20	100	contact arc	HCC90
	-	10 - 15	150	27	100	contact arc	HCC91
25 - 40	-		40 - 60	?	200	contact arc	WAA91
	-	10	200	20	150	contact arc	BLM91
	-	7,7	55	?	100	contact arc	KKW91
	-	3	130	?	100	contact arc	KKW91
	16,2	9,3	105 - 110	24	250	contact arc	PVW91
	26	-	70	20	200	arc	PWC91
8 - 12	-	-	-	-	110	high freq.	PJ92

* Literaturangaben ohne Nennung der Stromart (DC oder AC).

2.3 Methoden zur Trennung von Fullerenen

Der aus dem Ruß erhaltene Extrakt enthält 70-90% C₆₀ und 10-20% C₇₀ und andere Fullerene. Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Trennung des C₆₀ von anderen höheren Fullerenen ist die Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid [HCC91, KKW91]. Der hohe Verbrauch an Aluminiumoxid und Hexan als Eluent und ebenso sehr große Zeitaufwand begrenzen den Einsatz dieser Methode. Auch der HPLC und der GPC sind durch die limitierte Menge der Injektion und sehr hohe Kosten bei der Anschaffung Grenzen gesetzt. Inzwischen sind Methoden entwickelt worden, die effizient und sowohl zeit- als auch kostensparend sind. Im Folgenden werden einige wichtige dieser Methoden kurz beschrieben.

a) W. A. SCRIVENS et al [SBT92] beschreiben folgende Methode, mit der C₆₀ in Grammengen getrennt werden kann. Eine Suspension von Aktivkohle und Silikagel in Toluol wird in eine Chromatographiesäule gegeben. Nachdem eine gesättigte Lösung von Rohfullerenen auf die Säule gegeben worden war, wurde mit einem N₂-Druck von

550 mbar ein Durchfluß von etwa 16 ml/min eingestellt. Nach 37 Minuten begann die violette Lösung von C_{60} zu fließen. Die rot-braune Lösung von C_{70} fließt, nachdem drei Minuten lang farblose Lösung geflossen ist. Die Aktivkohle adsorbiert einen Teil der Fullerene irreversibel, wobei C_{70} viel stärker als C_{60} adsorbiert wird. Wenn das angegebene Verhältnis Aktivkohle / C_{60} eingehalten wird, ist die Menge an irreversibel adsorbiertem C_{60} vernachlässigbar klein.

b) Eine Trennung des C_{60} / C_{70} -Gemisches erzielten A. MITTELBACH et al [MHS92] durch Mitteldruckchromatographie [AHH80]. Als Eluent diente entweder n-Hexan oder das Gemisch Toluol/Acetonitril (75% : 25%). Sie verwendeten eine Trennsäule aus Glas mit hoher Bodenzahl, die mit C18-Reversed-Phase-Kieselgel gefüllt war. Der Vorteil dieses Verfahren beruht auf der quasikontinuierlichen Arbeitsweise, indem die Injektionen im Abstand von 5-20 Min. erfolgen. Es werden Trennungen von bis zu 400 mg Fulleren pro Stunde erzielt, wobei nach Anreicherung sogar C_{76} , C_{78} usw. getrennt werden können.

c) Die One-Step-Methode, vorgestellt von D. H. PARKER [PCW92], ist eine elegante Kombination von Extraktion und Chromatographie in einer einzigen Apparatur. Diese Apparatur, die sich besonders gut zur Trennung von schwer löslichen Stoffen eignet, ist unter Kaufman-Chromatographiesäule bekannt [KB76]. Eine Glassäule wird mit 200 g Aluminiumoxid gefüllt, 4,5 g Ruß werden dann auf das Al_2O_3 gebracht. Eine weitere Al_2O_3 -Schicht soll die Rußschicht befestigen. Die gefüllte Säule wird in eine Außensäule gestellt, die dann mit einem Rückflußkühler ausgestattet wird. Dieser Teil wird auf einen 500 ml Rundkolben, gefüllt mit 300 ml n-Hexan, gestellt. Durch Erhitzen steigt der Hexandampf durch den Raum zwischen den beiden Säulen, kondensiert im Rückflußkühler, fällt auf die Innensäule, löst die Fullerene auf, passiert die Trennsäule und fließt mit dem gelösten C_{60} wieder in den Kolben.

d) Auch das Verfahren der Gelpermeabilitätschromatographie [GBH92] erlaubt die Zurückgewinnung der mobilen Phase, wobei eine Fullerenlösung ständig nachinjiziert wird. Wegen der besseren Löslichkeit der Fullerene in Toluol wird dies als mobile Phase eingesetzt. Die Fullerene zeigen eine ungewöhnlich lange Retentionszeit, jedoch lassen sich 5 g Gemisch innerhalb von 24 Stunden mit dieser Methode trennen.

e) Eine Alternative zur Flüssigchromatographie soll die Sublimation der Rohfullerene bieten [CST92]. Hier werden die Rohfullerene in einer evakuierten Ampulle aus Quarzglas bei 700 °C für 60 h erhitzt, wobei die Temperatur an einem Ende der Ampulle nahe der Raumtemperatur liegt. An der Stelle, wo die Temperatur von etwa 700 °C auf fast Raumtemperatur fällt, bildet sich eine Schicht. Hierdurch wird aber nur eine Anreicherung an C₆₀ in dem kühleren Teil dieser Schicht erreicht. Der nicht sublimierte Teil enthält noch etwa 70% C₆₀, was sich als ein sehr großer Nachteil dieser Methode erweist.

f) Eine Anreicherung von C₆₀ bis zu 99,5% oder höher wurde durch fraktionierte Kristallisation erzielt [DFR97]. Als Lösemittel dient hier das 1,3-Diphenylaceton, das in reiner Form erst bei 33 °C schmilzt, aber mit einem Gehalt von 2% Ethanol bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegt. Die Löslichkeit von C₆₀ in 1,3-Diphenylaceton ist etwas geringer als die Löslichkeit von C₇₀ und höheren Fullerenen. Zur Purifizierung von C₆₀ wird 1 g des Gemisches (ca. 84% C₆₀, 15% C₇₀ und 1% höhere Fullerene) in 500 ml Toluol gelöst und mit 73 ml 1,3-Diphenylaceton (30% Überschuss bezogen auf die Löslichkeit des C₇₀) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wird das Toluol im Rotationsverdampfer abgezogen, und der Rückstand für eine weitere Stunde auf 110 °C erhitzt. Der Niederschlag, der beim Stehenlassen bei Raumtemperatur ausfällt, enthält nun 95,3% C₆₀. Die zweimalige Wiederholung dieses Verfahren erhöht die Reinheit auf 99,5%. Eine bessere Reinheit bis zu 99,99% erreicht man, wenn der Lösung Holzkohle (charcoal) bestimmter Porösität (Norit-A) zusetzt wird, die C₇₀ irreversibel adsorbiert.

3. Eigenschaften der Fullerene

3.1 Bildungsmechanismus der Fullerene

Der Mechanismus der Fullerenbildung ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Eine ganze Reihe von Wissenschaftlern beschäftigt sich seit über einem Jahrzehnt mit diesem Thema. Ausgehend von einer Arbeit von SMALLY et al. aus dem Jahre 1988 [CS 88] wurden viele physikalische Eigenschaften von Buckminsterfulleren inklusive der thermochemischen Stabilität durch theoretische Rechnungen vorausgesagt.

Die Tatsache, dass Fullerene in Vergleich zu Graphit weniger stabil sind [BRK92], und trotzdem bei Temperaturen von über 3000 K gebildet werden, schließt einen thermodynamisch gelenkten Weg für Fullerenbildung aus. Eine thermodynamisch gelenkte Reaktion würde außerdem eine höhere Ausbeute an C₇₀ erbringen. Jedoch ist das C₆₀ das Hauptprodukt bei der Fulleren Herstellung, obwohl höhere Fullerene stabiler sind [C93, BVR94].

Der Mechanismus der Fullerenbildung mittels Graphit-Verdampfung [Sc93] kann in drei Schritte unterteilt werden: Verdampfung selbst, Bildung von Kohlenstoff-Clustern und schließlich Verschmelzen der Cluster zu Fullerenen.

Der erste Schritt ist die Verdampfung von Graphit und Bildung von Kohlenstoff-Atomen. Experimente mit ¹³C-makiertem Graphit zeigen eine exakte Poissonverteilung [MB90, HML91, ETT92] der Einbauraten, was die Beteiligung von Kohlenstoff-Atomen in irgendeiner Phase des Wachstumsprozesses beweist.

Im nächsten Schritt werden kettenförmige oder ringförmige Kohlenstoff-Cluster gebildet. Bei Zusatz von reaktiven Gasen wie Wasserstoff oder Chlor wurden diese Zwischenstufen isoliert und charakterisiert, wobei die Ausbeute an Fullerenen nur noch weniger als 5% betrug [CNA92, GH93]. Ein Zusatz von H₂ oder CN-Radikalen bringt das Kettenwachstum zum Stillstand, und es werden Polyene oder Dicyano-polyene isoliert. Wenn

Chlor zugesetzt wurde, konnten perchlorierte polycyclische Verbindungen nachgewiesen werden.

Ab einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen ($n \geq 30$) können in einer graphit-ähnlichen Fläche aus energetischen Gründen nur Fünf- und Sechsringe als Strukturelemente auftreten. Diese von SMALLY stammende Theorie ist als „Pentagon road“-Modell [Sm93] bekannt. In diesem Modell können die freien Valenzen an der Peripherie („dangling bonds“) durch die Bildung einer geschlossenen Kugelfläche auf null reduziert werden. Über das Wachstum der „Primärfullerene“ zu den größeren herrscht noch Unklarheit. Ob Zusammenstöße [YHD92] von kleinen Fullerenen mit Kohlenstoff-Fragmente oder Addition von C_2 - oder C_3 -Teilchen [KAB91] für die Bildung der größeren Fullerenen verantwortlich sind, ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt [SGZK97]. Es scheint aber sicher zu sein, dass die Reaktionen und Zwischenstufen in Flammen andere sind als im Fulleregenerator und bei Laserverdampfung von Graphit [H98].

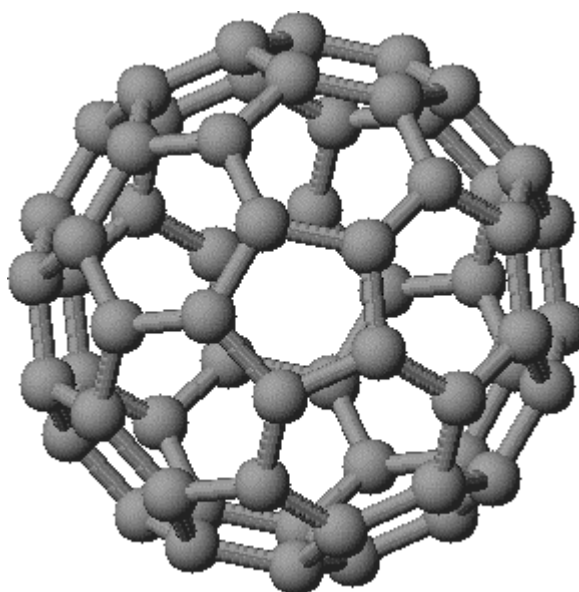


Abb.3.1: Buckminsterfulleren C_{60} .

Alle bekannten Fullerene sind aus anellierten Fünf- und Sechsringen aufgebaut. Die Fünfringe sorgen für die Krümmung des Kohlenstoffnetzwerkes. Das kleinste stabile Fulleren ist das Buckminsterfulleren C_{60} (Abb. 3.1). Das Aufbauprinzip von C_{60} genügt dem Eulerschen Theorem, nach dem in jedem geschlossenen Netzwerk von n ($n \geq 0$)

Sechsringen genau zwölf Fünfringe enthalten sein müssen. Außerdem gehorcht C_{60} (I_h -Symmetrie) der „Isolated Pentagon Rule“ (**IPR**). Durch die Arbeiten von Barth und Lauton an Corannulenen [BL71] war bewiesen, dass Strukturen mit einem Fünfeck umgeben von Sechsecken stabil sind. Ungesättigte Verbindungen mit aneinanderangrenzenden Fünfecken ohne Substituenten, die ein ausgedehntes konjugiertes System ermöglichen, neigen zur Instabilität. Mit diesen Stabilitätsbetrachtungen kann vorausgesagt werden, welche Isomere von höheren Fullerenen energetisch bevorzugt sind. Die nächst stabilen höheren Fullerene sind das Fulleren C_{70} (D_{5h} -Symmetrie) und das chirale Fulleren C_{76} (D_2 -Symmetrie), die der IPR gehorchen. Für noch höhere Fullerene genügen bereits mehrere Isomere der IPR.

3.2 Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur im molekularen Fulleren C_{60}

Fulleren C_{60} ist der kleinste geschlossene Kohlenstoff-Käfig, bei dem alle Fünfecke isoliert vorliegen können, wobei alle 60 Kohlenstoffatome äquivalent sind und die Spannung gleichmäßig verteilt werden kann. Das C_{60} -Molekül besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken mit der Struktur eines gekappten Ikosaeders (Punktgruppe I_h).

Dass in C_{60} alle Kohlenstoffatome äquivalent sind, geht aus seinem ^{13}C -NMR-Spektrum hervor, bei dem ein einziges scharfes Signal bei $\delta = 143$ ppm beobachtet wird [YB91, T91]. Die hohe Symmetrie wird auch durch nur vier IR-aktive Schwingungsübergänge demonstriert. Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung der molekularen Struktur bereitete die Eigenrotation der C_{60} -Moleküle. Durch Anbringen von $(\text{OsO}_4)(4\text{-tert-Butylpyridin})_2$ an die Fulleren-Oberfläche [HML91] konnte diese Rotation verhindert, und der endgültige Beweis der beschriebenen Struktur erbracht werden.

Die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffes in den Fullerenen sind in der ersten Näherung ähnlich wie in Graphit oder in konjugierten Polymeren in der sp^2 -Konfiguration hybridisiert. Wegen der Krümmung der Oberfläche des C_{60} liegt die Hybridisierung jedoch zwischen sp^2 in Graphit und sp^3 im Diamant, und wird mit $sp^{2,28}$ angegeben [H93]. Das Gerüst der Fullerene wird von σ -Bindungen gebildet, während die π -Elektronen eine kleine Bindungsenergie aufweisen und daher für die elektronischen Eigenschaften

wichtig sind. Berechnungen der π -Elektronenladungsdichte zeigen, dass diese nicht gleichmäßig über die sechzig C-Atome verteilt ist. Vielmehr befinden sich in den Bindungen zwischen den Fünfecken mehr π -Elektronen als in den Bindungen innerhalb der Fünfecke. Dies führt zu zwei verschiedenen langen Bindungen auf dem "Fußball" [FS92, GGD92]. Die C-C-Bindungslänge beträgt 139 pm als Kante zwischen zwei Sechsecken und 143 pm als Kante zwischen einem Sechsring und einem Fünfring. Dies dient der Vermeidung eines sehr destabilisierenden Doppelbindungsanteils in den Kohlenstoff-fünfringen.

Berechnungen des Molekülorbitalschemas von C_{60} zeigen [H93], dass sowohl die niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO) mit der Symmetrie t_{1u} und t_{1g} als auch die höchsten besetzten Orbitale (HOMO) mit der Symmetrie h_u über eine vergleichsweise niedrige Energie verfügen (Abb. 3.2).

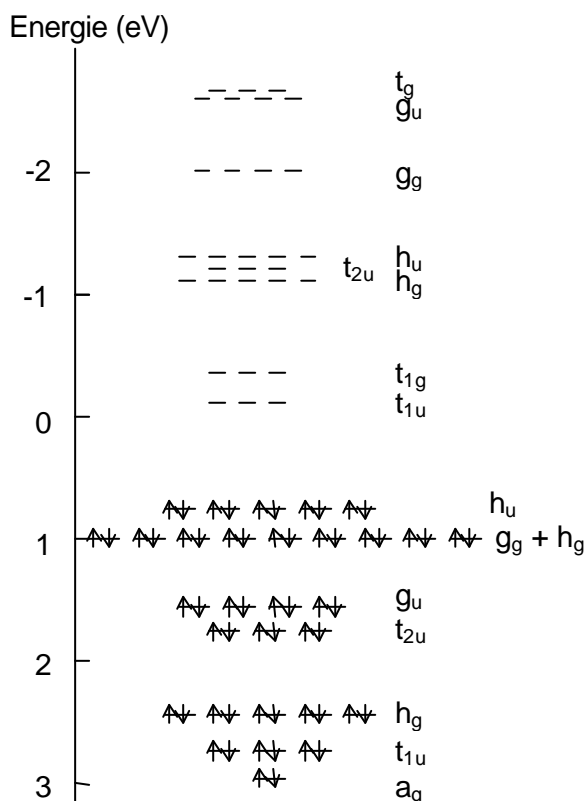


Abb. 3.2: Hückel Energieniveaus von Molekülorbitalen des C_{60} .

Demzufolge ist C_{60} leicht mit bis zu sechs Elektronen reduzierbar, aber nur schwer oxidierbar. Cyclovoltammetrische Untersuchungen bestätigen die reversible Aufnahme von bis zu sechs Elektronen, wobei C_{60} zum Hexaanion reduziert wird [XPE92]. Eine reversible Oxidation ist hingegen nur unter extremen Bedingungen möglich, d. h. bei hohen anodischen Potentialen [XAE93]. Die HOM-Orbitale sind vollständig mit zehn Elektronen besetzt. Die drei LUM-Orbitale können mit bis zu 6 Elektronen belegt werden. Im Falle der A_3C_{60} ($A = K, Rb$) sind die LUM-Orbitale (t_{1u}) halb belegt und C_{60}^{3-} -Verbindungen verhalten sich wie ein dreidimensionales Metall und sind Supraleiter. Die Belegung der Orbitale mit 6 Elektronen (A_6C_{60}) führt zu C_{60}^{6-} -Verbindungen, die den elektrischen Strom nicht leiten. Es sind ebenfalls Verbindungen der Zusammensetzung A_xC_{60} bekannt mit $x > 6$, wobei nunmehr die t_{1g} -Niveaus besetzt sind.

3.3 Kristallstruktur von Fulleren C_{60}

C_{60} bildet Van-der-Waals-Kristalle mit einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) [HFM91, WBS92]. Aus energetischen Gründen richten sich die C_{60} -Moleküle in einer Schicht so, dass sich zwei Sechsringe gegenüber stehen [GKG91], zumindest bei tieferen Temperaturen. Um diese Anordnung auch zwischen den Schichten einzuhalten, bilden sie dann eine dichteste Packung des Typs ABCABCA....., die einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (Abb. 3.3) entspricht. Dies wurde von FLEMING et al durch Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen [FSM91] bestätigt. Die Elementarzelle enthält vier C_{60} -Moleküle mit einer Gitterkonstante von 1419,8 pm. Der Abstand zweier C_{60} -Kugeln beträgt 1002 pm (Mittelpunkt zu Mittelpunkt). Da der C_{60} -Durchmesser 710 pm beträgt, errechnet sich einen Van-der-Waals-Abstand von 290 pm zwischen den Kugeloberflächen. Dieser kleinste Abstand zwischen C-Atomen benachbarter Moleküle ist etwas kleiner als der Abstand der Kohlenstoff-Ebenen in Graphit (335 pm) und beruht auf der gegenseitigen Abstoßung der senkrecht auf der Oberfläche stehenden π -Elektronen. Die nicht sehr dichte Packung der C_{60} -Moleküle im fcc-Gitter (Dichte $1,65 \text{ g/cm}^3$) zeigt sich auch darin, dass die Volumen-Kompressibilität dreimal so hoch ist wie die von Graphit (Dichte $2,22 \text{ g/cm}^3$) und über vierzigmal so hoch wie die von Diamant (Dichte $3,51 \text{ g/cm}^3$). Kristallines C_{60} ist damit die weichste aller Kohlenstoff-Modifikationen.

^{13}C -NMR-Spektren an festem C_{60} bei 300 K zeigen ein einziges scharfes Signal, ein Hinweis darauf, dass die C_{60} -Moleküle um einen festen Punkt im Gitter rotieren und zwar mit einer Frequenz größer als 10^8 s^{-1} [YB91, T91].

Die ersten Messungen an kristallinem C_{60} wurden von KRÄTSCHMER et. al. [KLFH90] durchgeführt. Aus ihrem Röntgenbeugungsdaten schlossen sie auf eine hexagonal dichteste Packung. Der Grund dieser Fehlannahme lag in dem damals noch nicht bekannten Strukturfaktor des Moleküls C_{60} , der eine zufällige Auslöschung aller $h00$ -Reflexe ($h =$ gerade Zahl) im fcc-Gitter verursacht. Zusätzlich wurden Reflexe gemessen, die sehr wahrscheinlich auf Lösemittelreste oder Anteile höherer Fullerene, vor allem C_{70} , zurückzuführen waren.

Unter der Annahme, dass 60 Kohlenstoffatome (jedes mit dem Atomformfaktor f_c) gleichmäßig auf einer Kugel mit dem Radius R verteilt sind, ergibt sich ein Strukturfaktor [H92] wie folgt:

$$S(Q) = \frac{60f_c \sin(QR)}{QR} = 60f_c j_0(QR)$$

mit $R =$ Radius der Kugel und $Q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, wobei θ der halbe Beugungswinkel ist und λ die eingestrahlte Wellenlänge, j_0 ist die sphärische Besselfunktion einer kugelsymmetrischen Elektronenhülle, welche sich aus der ungehinderten Rotation des C_{60} -Moleküls bei Raumtemperatur ergibt. Dieses einfache Model mit nur einem variablem Parameter ergibt sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten der Beugungsreflexen [F93]. Die Funktion unterscheidet sich von normalen Atomformfaktoren dadurch, dass dem üblichen Sinken des Wertes mit zunehmendem $\sin \theta / \lambda$ eine Sinusschwingung überlagert ist. Für die $h00$ -Reflexe ergibt sich dadurch ein Wert von $S=0$.

Bei Temperaturen unter 260 K findet ein Übergang der Kristallstruktur unter Erhöhung der molekularen Ordnung zu einem einfachen kubischen Gitter [HFM91] der Raumgruppensymmetrie $\text{Pa } \bar{3}$ statt. Nun sind die vier Moleküle der Elementarzelle nicht mehr äquivalent, und die Rotation ist nur durch Sprünge möglich. Die vier C_{60} -Moleküle ordnen sich durch Verdrehung um 22° bzw. 82° so, dass ein elektronenreicher Sechsring

einem elektronenarmen Fünfring gegenübersteht. Damit stabilisiert sich durch elektrostatische Wechselwirkungen die $Pa\bar{3}$ Struktur [FH93]. Die Gitterkonstante beträgt 1405 pm bei 15 K, und steigt langsam bis 1410 pm bei 250 K an. Das Beugungsdiagramm enthält wegen der erniedrigten Symmetrie auch Reflexe, die gemischten Miller'schen Indices entsprechen.

Ebenso finden Phasenübergänge bei Erhöhung der Temperatur und des Druckes bis zu 1073 K und 8 GPa statt [DKR97]. Die Röntgendiffraktogramme enthalten wenig breite Reflexe, die eine Indizierung erschweren, und auf Vorhandensein gemischter Phasen hindeuten. Das Diffraktogramm aufgenommen bei 1270 K, zeigt einen ein-zigen breiten Reflex bei ca. 350 pm, ein Beweis für den Zusammenbruch der kristallinen Struktur.

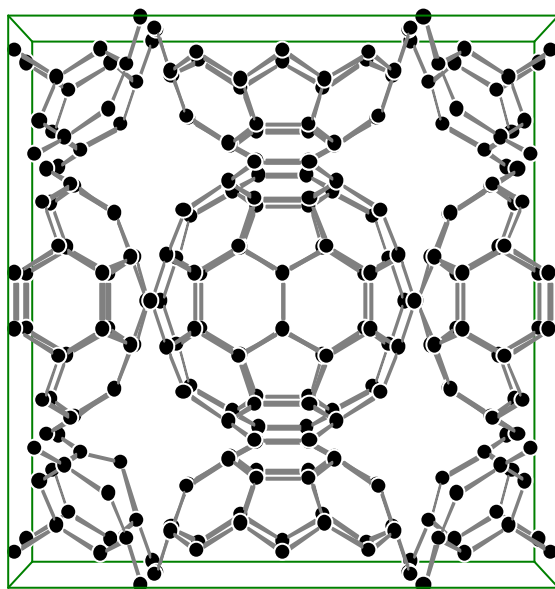


Abb. 3.3: Struktur des Fulleren C_{60} mit kubisch-flächenzentriertem Gitter.

3.4 Chemie des Fulleren C_{60}

3.4.1 Überblick

Fulleren C_{60} ist trotz seiner Stabilisierung durch Resonanzeffekte eine sehr reaktionsfreudige Verbindung. In elektrochemischen Experimenten reagiert es als starkes Oxidationsmittel und lässt sich in organischen Lösemitteln wie Toluol oder Benzol durch reversible Aufnahme von bis zu sechs Elektronen reduzieren. Durch Elektronenanlagerung an

C_{60} in der Gasphase lassen sich freie Anionen C_{60}^{1-} und C_{60}^{2-} darstellen, die ohne stabilisierende Wechselwirkung mit positiven Gegenionen eine endliche Lebensdauer haben. Erst bei freiem C_{60}^{3-} wird die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen so groß, dass spontan ein Zerfall erfolgt. Dagegen sind positiv geladene Kationen wie C_{60}^{1+} , C_{60}^{2+} und C_{60}^{3+} aufgrund der hohen Elektronegativität von C_{60} in der Gasphase äußerst instabil. Fullereene sind also elektronenarme Verbindungen und lassen sich deshalb nur mit extrem starken Oxidationsmitteln wie Antimon(V)-fluorid (SbF_5) zu Fullerenium-Ionen oxidieren.

Grundsätzlich läßt sich die Chemie des Fulleren C_{60} in vier Reaktionsrichtungen unterteilen. Durch Additionsreaktionen auf der Außenfläche des C_{60} kann man seine chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denen anderer Stoffklassen kombinieren. Mit diesem Thema befassen sich die organo-Chemiker. Zweitens können Kohlenstoff-Atome durch andere Elemente ersetzt werden, woraus sich Hetero-Fullereene ergeben. Drittens ist der Hohlraum von C_{60} so groß, dass fast jedes der 92 natürlichen Elemente darin Platz findet. Solche Stoffe werden als endohedrale Verbindungen bezeichnet. Als chemisches Symbol für diese Verbindungsklasse hat man sich auf $M@C_{60}$ geeinigt. Schließlich ist der Einbau von Atomen oder Molekülen in die Lücken zwischen den einzelnen „Bällen“ im Kristallgitter, Bezeichnung: Exohedrale Verbindungen, möglich.

3.4.2 Organische Verbindungen

Fulleren C_{60} ist ein extrem gespanntes Molekül, weil die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome stark pyramidalisiert sind. Danach sollte die Aufnahme von Elektronen zum Abbau von Spannungsenergie führen, da Carbanionen pyramidalisierte Strukturen bevorzugen, und die Abgabe von Elektronen sollte die Spannungsenergie erhöhen. Andererseits liegen in C_{60} zwei Sorten von Bindungen vor, wobei die 6-6-Bindungen (Doppelbindungs-Charakter) kürzer sind als die 5-6-Bindungen (Einfachbindungs-Charakter). Dies schließt eine vollständige aromatische Delokalisation des π -Elektronensystems aus [H94] und impliziert eine Reaktivität, die der von elektronenarmen konjugierten Polyolefinen ähnlich ist.

Organische Verbindungen mit Fulleren C_{60} werden hauptsächlich durch Additionsreaktionen an den Doppelbindungen des Moleküls hergestellt. Das erste wohl definierte Addukt ist der von HAWKINS et al. dargestellte $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpyridin})_2$ -Komplex, dessen Kristallstrukturanalyse den endgültigen Beweis für die hochsymmetrische „Fußballstruktur“ lieferte. Die O-Os-O-Einheit addiert dabei regioselektiv an eine Doppelbindung, die zwei anellierten Sechsringen des Fulleren-Gerüsts gemeinsam ist. Auch viele andere Elektronendonatoren wie Sauerstoff greifen ausnahmslos Sechsring/Sechsring-Doppelbindungen an. Es bilden sich durch 1,2-Addition geschlossene 6-6-ringüberbrückte Fulleren-Derivate. Reaktionen an den längeren Sechsring/Fünfring-Bindungen finden nicht statt [Sc92].

Die Addition von Wasserstoff führt zu $C_{60}H_{36}$, das ein Gemisch vieler verschiedener Isomere ist [Sm90]. Es enthält noch 12 isolierte Doppelbindungen, die nicht weiter hydriert werden. Eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{60}H_{60}$ der Berechnungen zufolge müsste sehr gespannt sein und konnte bisher nicht isoliert werden.

Halogenierungen von C_{60} gelingen mit Fluor, Chlor und Brom. Iod läßt sich nicht mehr kovalent an das Fullengerüst addieren. Eine vollständige Halogenierung gelingt jedoch nur mit dem kleinen Fluor. Die Addition erfolgt in einer stark exotherm verlaufenden Reaktion mit elementarem Fluor oder XeF_2 . In der Regel erhält man Mischungen fluorierter Fullerene [GTA94]. $C_{60}F_{60}$ erhält man, wenn die Reaktion unter UV-Bestrahlung bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird [TGA93]. Von dem neu geschaffenen Stoff $C_{60}F_{60}$ erwartete man eine besondere chemische Resistenz und ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. Es sollte sich eine Art kugelförmiges „Superteflon“ entwickeln lassen. Es stellte sich jedoch heraus, dass fluorierte Fullerene stark luft- und wasserempfindlich sind und sich unter Bildung von höchst aggressiver Flußsäure zersetzen. Chlorierte und bromierte Fullerene lassen sich ebenfalls durch die direkte Umsetzung von C_{60} mit elementarem Halogen oder mit ICl synthetisieren. Die Reaktivität nimmt von Fluorfullerenen über die Chlorfullerene zu den Bromfullerenen ab. Im Gegensatz zu Hydrierung und Fluorierung sind wegen der größeren ekliptischen Wechselwirkungen bei Chlorierungen und Bromierungen 1,4-Additionen gegenüber 1,2-Additionen bevorzugt. Die Chlorierung liefert unmittelbar $C_{60}Cl_{24}$. Unter bestimmter Synthesebedingungen läßt sich gezielt $C_{60}Cl_6$ herstellen [BAD93]. Ebenfalls lassen sich bromierte Fullerene der

Zusammensetzung $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$, und $C_{60}Br_{24}$ darstellen und röntgenstrukturanalytisch charakterisieren [BHK92]. Es zeigt sich, dass die 24 Atome von Chlor oder Brom das Fullengerüst gänzlich einhüllen und somit die verbleibenden 18 C=C-Doppelbindungen von einem Angriff weiterer Atome abschirmen. Chlorierung oder Bromierung des C_{60} bewirkt eine starke Verzerrung der Fullerenoberfläche, und die Verbindungen zerfallen deshalb bei thermischer Behandlung unter Halogenabspaltung zu ursprünglichem Fulleren zurück.

Die 6-6-Doppelbindungen von C_{60} können zahlreiche Cycloadditionen eingehen. Hierbei werden in vielen Fällen sehr stabile Fullenderivate gebildet. Zudem ist es möglich, nahezu beliebige funktionelle Gruppen oder organische Struktureinheiten auf diese Weise entweder direkt oder durch Modifizierung der Seitenketten an das Fullengerüst kovalent zu binden. Damit können die Eigenschaften von C_{60} mit denen anderer Stoffklassen kombiniert werden [H94].

Neben Nucleophilen addiert C_{60} sehr bereitwillig Radikale R^\cdot [FCC92]. Auf diesem Weg können Polyalkyladdukte $C_{60}R_n$ mit n bis zu 34 gebildet werden. Die Stabilität des Radikals RC_{60}^\cdot hängt sehr stark von der Größe von R ab. Die große Neigung von C_{60} zu radikalischen Additionen wird zur Herstellung von hochvernetzten Polymeren ausgenutzt. Es wurden unter anderem Polymerere und Polyester auf der Basis von C_{60} -Urethanen und -Ethern hergestellt.

3.4.3 Hetero-Fullerene

Bei der Substitution des vierwertigen Kohlenstoffes in dem Gerüst von C_{60} durch dreiwertige oder fünfwertige Atome entstehen Hetero-Fullerene. Die Symmetrie und elektronische Struktur des Moleküls werden dadurch geändert. Beispielweise wurden nach der Laser-Verdampfung eines Graphit/Bornitrid-Gemisches Verbindungen wie $C_{59}B$, $C_{58}B_2$ und $C_{56}B_4$ isoliert [DW91]. In solchen „Dopy-Balls“ zeigen die Bor-Atome die normale Chemie von Bor-Verbindungen. So bindet jedes Bor-Atom als Elektronenpaar-Akzeptor (Lewis-Säure) ein Molekül Ammoniak über dessen freies Elektronenpaar. Die Verbindung $C_{59}N$ ist nur als Dimer $(C_{59}N)_2$ stabil [H95], weil so das zusätzliche Elektron des Stickstoffes in einer abgesättigten Schale auftritt.

3.4.4 Endohedrale Verbindungen

Fulleren C_{60} verfügt aufgrund der sphärischen Gestalt über einen Hohlraum im Inneren des Kohlenstoffkäfigs, der mit einem oder mehreren Atomen besetzt werden kann. Zur Herstellung solcher endohedralen Verbindungen wird das einzulagernde Atom den Elektroden eines Krätschmer-Reaktors beigemischt und der sehr kleine Anteil an Käfigen mit eingeschlossenen Atomen nach Abbrennen der Elektroden durch chromatographische Auftrennung herausselektiert [CGH91].

Auf eine ähnliche Weise gelang es KROTO et. al schon 1985 durch Laser-Verdampfung von mit Metalloxiden imprägniertem Graphit endohedrale Metall-Fulleren $M@C_{60}$ ($M = La, Sc, Ni, K$ und Cs) herzustellen [K85] und massenspektroskopisch zu detektieren.

Eine Alternative zur Herstellung mit dem Krätschmer-Reaktor ist das Verfahren mit Hilfe des Beschusses der Fullerene mit Ionen. Auf dieser Weise konnten Alkalimetalle mit großer Ausbeute in C_{60} eingelagert werden, ohne dass die Käfige zerbrachen [T96]. Ähnliches ist für die Einlagerung von Stickstoff und Edelgasen gelungen [M96].

Die meisten endohedralen Metall-Fullerene sind in Toluol oder Pyridin löslich und können mit diesen Lösemitteln extrahiert und in geringen Mengen gewonnen werden. Die Ausbeute dieser Verfahren ist jedoch sehr gering, so dass derzeit lediglich mehrere Milligramm gut charakterisierter endohedraler Substanzen weltweit vorhanden sind. Unterdessen deuten die inzwischen erzielten Untersuchungsergebnisse darauf hin, dass sich nicht, wie ursprünglich angenommen, jedes Atom oder Molekül, das vom Durchmesser her in C_{60} hineinpassen würde, auch dahin platzieren läßt. Ein stabiler Einschlußkomplex scheint sich nur zu bilden, wenn zwischen den Elektronenwolken von Wirt (Fulleren) und Gast (Fremdsubstanz) gewisse Verträglichkeiten bestehen [KF92].

Untersuchungen über die Dynamik der eingeschlossenen Atome mit ESR-, NMR-, Raman-, und IR-Spektroskopie sind derzeit noch nicht abgeschlossen [K98]. Eine kovalente Bindung zwischen eingelagerten Atomen und dem Kohlenstoffkäfig wurde bisher nicht beobachtet. Theoretische Untersuchungen ergaben eine mehr oder weniger freie Bewegung der Atome im Käfig.

3.4.5 Intercalationsverbindungen von C_{60}

Die Graphit-Intercalationsverbindungen (GICs) sind seit langem bekannt. Ein Charakteristikum von GICs ist der Charge-Transfer zwischen Graphit und Intercalat. Dabei wird unterschieden zwischen Donor-Verbindungen, bei denen das Intercalat Elektronendichte auf den Graphit überträgt, und Akzeptor-Verbindungen, bei denen das Intercalat Elektronendichte vom Graphit erhält.

Sehr früh nach der Entdeckung der Fullerene und deren Herstellung in Gramm-Mengen wurden Versuche unternommen, sie ebenfalls mit Fremd-Atomen oder Molekülen zu intercalieren. Großes Aufsehen erregte 1991 die Entdeckung von R. C. HADDON und Mitarbeitern, dass die elektrische Leitfähigkeit von C_{60} um mehrere Größenordnung erhöht werden kann, wenn man einen dünnen C_{60} -Film mit Kalium als Elektronenspende bedampft [H91]. Mit zunehmender Dotierung erhöht sich die Leitfähigkeit, um für die Zusammensetzung K_3C_{60} ein Maximum zu erreichen. Bei weiterer Dotierung reduziert sich die Leitfähigkeit, und bei voller Dotierung (K_6C_{60}) ist sie wieder sehr gering. Diese Eigenschaftsänderung lässt sich mit bloßem Auge bei der Dotierung dünner C_{60} -Filme an einer Farbänderung von gelb nach grauschwarz mit steigendem Dotierungsgrad verfolgen.

Die Alkaliatome befinden sich in den Lücken zwischen den C_{60} -Molekülen, die untereinander in Berührung bleiben, so dass die besetzten π -Orbitale der C-Atome weiterhin überlappen können. Bei drei K-Atomen pro C_{60} ist das Leitungsband gerade halb gefüllt, und man beobachtet maximale Leitfähigkeit. Dagegen ist bei K_6C_{60} das Leitungsband vollständig gefüllt, so dass die Leitfähigkeit verschwindet. Die völlige Rotationsfreiheit von reinem C_{60} ist in den intercalierten Verbindungen aufgehoben.

K_3C_{60} verliert bei Temperaturen unterhalb von 19,3 K jeglichen Widerstand für elektrischen Strom und geht in den supraleitenden Zustand über [He91]. Im Vergleich dazu wird Kalium-dotierter Graphit, KC_8 , erst bei einer Sprungtemperatur von 0,55 K supraleitend [Ha65]. Die analoge Rubidium-Verbindung Rb_3C_{60} besitzt mit $T_c = 28$ K eine noch höhere Sprungtemperatur der Supraleitung. Mit anderen Alkali- oder Erdalkalimetallen (Cs, Ca, Sr, Ba) wurden sogar noch höhere Übergangstemperaturen erzielt.

Die bisher höchste Sprungtemperatur liegt bei $T_c = 48$ K und wurde in der Rubidium-Thallium -Verbindung $RbTl_2C_{60}$ gefunden [I91].

Auch durch die direkte Umsetzung mit starken organischen Donormolekülen lassen sich leicht „Fullerid-Salze“ herstellen [AKK91]. So liefert die Reaktion von C_{60} mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) den Charge-Transfer-Komplex $[TDAE]^+C_{60}^-$. Bei diesem organischen Fulleridsalz tritt ein Phasenübergang in einen ferromagnetischen Zustand bei $T_c = 16,1$ K ein, einer Temperatur, die 27 mal höher liegt als diejenige von bislang bekannten, organischen molekularen Ferromagneten.

Eine Intercalation von Sauerstoff in das Fulleren-Gitter findet bereits bei Raumtemperatur statt. ^{13}C -NMR-Spektren einer Fullerenprobe, die der Atmosphäre ausgesetzt wurde, zeigen zusätzlich ein schwaches Signal bei 144,3 ppm, das auf die Anwesenheit von O_2 in den Oktaederlücken zurückgeführt werden kann [BBF93]. Bei höheren Gehalten von Sauerstoff können aber auch die Tetraederlücken besetzt werden. Diese Physisorption wird beim Erhitzen wieder rückgängig gemacht [INN97], und könnte eine Vorstufe der Chemisorption darstellen.

Wegen des hohen Ionisierungspotentials von C_{60} (7,4 eV) konnten bisher keine Intercalationsverbindung vom Akzeptortyp hergestellt werden. Es ist jedoch gelungen, mit molekularem Iod eine Intercalationsverbindung zu synthetisieren, die keinen Charge-Transfer zwischen Gast und Wirt zeigen soll [ZCF92]. Auf diese Verbindung wird in einem separaten Kapitel ausführlicher eingegangen.

3.4.6 Kristallstruktur von C_{60} -Intercalationsverbindungen

Der C_{60} -Kristall besitzt pro C_{60} -Molekül eine oktaedrische und zwei tetraedrische Lücken, die mit anderen Atomen oder Moleküle besetzt werden können. Die Oktaederlücke mit einem Radius von 206 pm (Koordinaten 1/2, 1/2, 1/2) ist größer als alle Alkali-metallionen. Die kleineren Tetraederlücken mit dem Radius 112 pm (Koordinate 1/4, 1/4, 1/4) sind noch groß genug, um ein Na^+ -Ion aufzunehmen. Werden alle Lücken mit je einem Teilchen besetzt, so ergibt sich eine stöchiometrische Formel von M_3C_{60} , und die fcc-Struktur des Gitters bleibt erhalten.

Weitere Dotierungen führen über die bct-Struktur für eine Summenformel von M_4C_{60} zur bcc-Struktur für M_6C_{60} [MRF92]. Die Verbindung Na_2RbC_{60} besitzt mit dem fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von 1409,1 pm [RMF92] ein kleineres Zellvolumen als das reine C_{60} , was auf eine Kontraktion des Gitters aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte zurückzuführen ist. Dagegen bewirken größere Ionen eine Aufweitung des Kristallgitters. Dies ist in der Verbindung RbK_2C_{60} mit der Gitterkonstante 1426,7 pm zu beobachten.

4 Die Fulleren-Iod-Verbindung $C_{60}I_4$

Die Intercalationsverbindungen des C_{60} vom Donor-Typ sind schon sehr gut bekannt und weitgehend untersucht worden. Die Darstellung von Akzeptor-Verbindungen sollte sich wegen des großen Ionisierungspotentials von C_{60} (7,6 eV) als schwierig erweisen. Andererseits fungieren einige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit vergleichbar hohem Ionisierungspotential, wie Pyren (7,41 eV) und Perylen (7,0 eV), in Verbindungen mit Iod als Elektronendonatoren. In der Polymerisationsreaktion von einigen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen, Naphthalin und Benzol, wirkt Iod sowohl als Katalysator als auch als Dopant gleichzeitig [MG84]. Iod wurde schon zur Intercalation von Graphit und Polyacetylen erfolgreich eingesetzt, wobei sich I_3^- oder I_5^- bilden [TTK90, L79]. Interhalogene wie IBr und ICl lassen sich bei Raumtemperatur aus der Gasphase oder einer CCl_4 -Lösung leicht in Graphit einlagern [F79].

Die Gasphasenreaktion von Iod und Fulleren C_{60} wird in der Regel in einer evakuierten Ampulle durchgeführt, in der Fulleren und Iod räumlich getrennt angebracht sind. Die Ampulle wird in einem Zweitemperaturofen auf die Reaktionstemperatur gebracht. Um ein einfaches Sublimieren von Iod auf die Fullerenoberfläche zu vermeiden, wird die Temperatur an dem Ende mit Fulleren um einige Grad höher eingestellt als an dem Ende mit Iod.

Q. ZHU et al. [ZCF92] erhielten nach einigen Tage Reaktionszeit und bei einer Temperatur von 250 °C eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{60}I_{3,7}$, die einer Idealformel $C_{60}I_4$ entspricht. Nach 2-tägigem Stehenlassen der Probe in der Luft erhielt man keine Veränderung des Röntgendiagramms. Aus Röntgendaten konnte ein hexagonales Gitter mit $a = 996$ pm und $c = 998$ pm ermittelt werden. Die Struktur von $C_{60}I_4$, wie sie von genannten Autoren bestimmt wurde, ist in Abb. 4.1 dargestellt. Sie ähnelt einer ersten Stufe der Graphitintercalationsverbindungen. Die $\{111\}$ -Ebene des fcc-Gitters wurde zur hexagonalen $\{001\}$ -Ebene, analog zur kovalent gebundenen C-Schicht im Graphit. In den van-der-Waals-Lücken zwischen den $\{001\}$ -Schichten befindet sich eine Iod-Schicht. In dieser Schicht hat jedes Iod-Atom einen Nachbarn im Abstand von 253 pm,

der etwas kleiner ist als der intramolekulare Abstand im elementaren I_2 von 272 pm. In einer Elementarzelle befinden sich zwei solche " I_2 -Moleküle" in einem Abstand von 378 pm oder 491 pm.

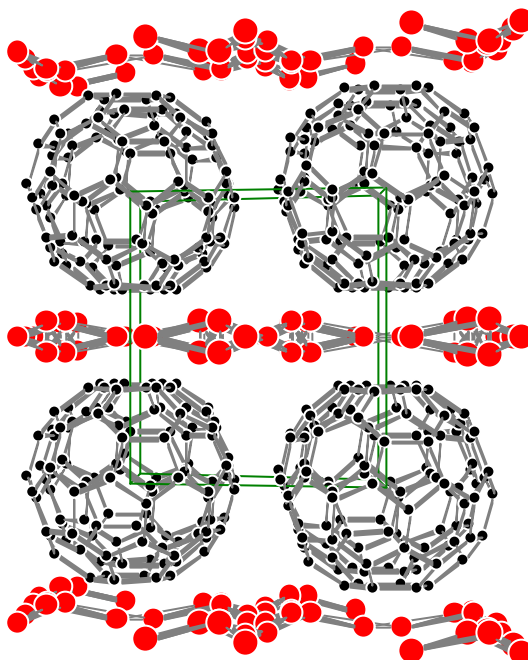


Abb. 4.1: $C_{60}I_4$ -Struktur mit Blick parallel zur $\{001\}$ -Ebene.

Bei der Beobachtung des Diffraktogramms von C_{60} während der Reaktion zeigte sich nach 10 Stunden bei 250 °C eine deutliche Veränderung [KAK92]. Weitere Erhitzung brachte keine Veränderung mehr. Die Autoren hatten die Ampulle in diesem Fall mit Helium von 10 Torr Druck gefüllt, und erhielten die Verbindung $C_{60}I_x$ mit einem basiszentrierten orthorhombischen Gitter und den Gitterparameter $a = 1733$ pm, $b = 999$ pm und $c = 997$ pm.

Eine Verbindung der Formel $C_{60}I_2$ wurde von ZENNER et al. isoliert und röntgenographisch untersucht [ZZ93]. Durch das Bestrahlen der Reaktionsampulle mit einer Quecksilber-Lampe wurde das I_2 -Molekül in zwei I-Radikale zerlegt, die dann eingelagert wurden. Man erhielt nach 20 h bei 130 °C ein hexagonales Gitter mit $a = 993$ pm und $c = 991$ pm.

Durch Verdampfen des Lösemittels einer CS_2 -Lösung konnten C_{60} -Einkristalle mit orthorhombischer Symmetrie [MNB91] isoliert werden. In Übereinstimmung mit den frühe-

ren Arbeiten von KIKUCHI et al. [KSS91] ergab sich eine Zusammensetzung mit der Formel $C_{60.1,5}CS_2$. In dieser Verbindung können ca. 40% der CS_2 -Einheiten vom Iod ersetzt werden, wenn man zu der Lösung Iod gibt. Es entsteht die Verbindung $C_{60.1,5}(CS_2)_2$, die in der Luft stabil ist, aber im Röntgenstrahl nach einigen Stunden langsam zerfällt.

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurden die elektronische Struktur vom Iod und dessen geometrische Struktur im Nahordnungsbereich untersucht. Die XANES der L_1 -Kante vom Iod einer $C_{60}I_2$ -Probe zeigt keine Veränderung in der Intensität und Lage der weißen Linie [PCK96] gegenüber dem elementaren Iod. Dies deutet darauf hin, dass zwischen Iod und Fulleren keine Charge-Transfer stattgefunden hat. Andererseits aber ergab die Rietveld-Verfeinerung des Beugungsdiffraktogramms einen I-I-Abstand von 263 pm, der verglichen mit dem Abstand im Elementaren Iod (272 pm) etwas geringer ist. Die Elektronenkonfiguration von Iod im elementaren Zustand ist $\sigma_s^2 \sigma_p^2 \pi^4 \pi^4 \sigma_p^*$, und die Verringerung des molekularen Abstandes würde einen Ladungsabzug aus dem antibindenden π^* bedeuten.

EXAFS-Messungen an der K-Kante von Iod in $C_{60}I_4$ bei verschiedenen Temperaturen ergaben hingegen einen I-I-Abstand von 275 pm bei 20 K und 272 pm bei 300 K [DKN97]. Der intermolekulare Abstand bei tiefen Temperaturen konnte mit 330 pm angegeben werden.

Insgesamt ergibt sich also kein einheitliches Bild bezüglich des Donor- bzw. Akzeptorcharakter der Iod-Fulleren-Verbindung.

5 Messmethoden

5.1 Röntgenbeugung

Die Pulveraufnahmen wurden mit einem Zählrohrdiffraktometer (Philips PW 1050) unter Verwendung von gefilterter Kupfer-K α -Strahlung (35 KV, 36 mA) durchgeführt. Die digitale Registrierung der Beugungsdiagramme erfolgte mit Hilfe des von U. Hatje entwickelten Programms *Takeit*. Zur Darstellung, Profilfit, Bestimmung der Reflex-Lage (2 Theta) und -Intensität eignete sich das von T. Ressler entwickelte WINXAS-Programm hervorragend.

5.2 Das Rietveld-Verfahren

Ein ideales Pulverdiffraktogramm enthält die vollständige Strukturinformation des untersuchten Materials. Sie ist als Überlagerung der Fourier Transformierten vieler Kristalle in statistisch verteilter Orientierung im reziroken Raum anzusehen. Eine Analyse der Peakprofile und die vollständige Aufteilung der Anteile von überlappenden Reflexen führt im Prinzip zu einem Datensatz ähnlich einer Einkristalluntersuchung. Der entscheidende Schritt einer solchen Analyse beruht auf der vollständigen Aufteilung der Intensitätsanteile.

Das ursprünglich „whole-pattern-fitting structure refinement“ genannte Verfahren wird heute in Anerkennung der Leistung von Hugo Rietveld als Rietveld Methode bezeichnet. Bei dieser Methode werden least square Verfeinerungen durchgeführt, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und einem anhand eines Strukturmodells, sowie von Beugungseffekten, Instrumenten- und Probeneffekten berechneten Pulverdiffraktogramms erreicht ist [KK94].

Das Programm *Rietquan* basiert auf die Kombination der Rietveld-Methode mit der Fourier-Analyse, die sich sowohl für eine Struktur- als auch für eine quantitative Analyse sehr gut eignet [LSM92]. Das Programm wurde von L. LUTTEROTTI et. al. entwickelt und ist nach Lizenzvergabe für wissenschaftliche Einrichtungen frei erhältlich.

Prinzip des Verfahrens

Bei einer Pulveraufnahme werden Intensitätswerte y_{oi} (observed counts) an Punkten i der Aufnahme in digitaler Form gemessen. Die Aufnahme erfolgt in mehreren tausend gleichgroßen Schritten (step scan), wobei sich die Intensitätswerte y_{oi} zu Bragg-Intensitäten I_K summieren. Die integrierte Fläche jedes Reflexes ist proportional der Bragg-Intensität I_K , wobei K für die Millerschen Indizes h , k und l steht. Bei fast allen Pulveraufnahmen sind die individuellen Reflexe nicht aufgelöst, sondern teilweise bis vollständig überlappt. Es tragen also mehrere Reflexe zur gemessenen Intensität y_{oi} an einem beliebigen Punkt i der Aufnahme bei.

Zu jeder beobachteten Intensität y_{oi} wird eine berechnete Intensität y_{ci} am Meßpunkt i dargestellt, die sich aus dem Strukturmodell durch Aufsummieren der Beiträge innerhalb eines bestimmten Bereiches benachbarter Reflexe und dem Untergrund nach folgender Gleichung zusammensetzt.

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi}$$

Es gilt:

K	steht für die Millerschen Indizes h , k und l eines Bragg'schen Reflexes
S	Skalierungsfaktor
L_K	enthält Lorentz, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor
F_K	Strukturfaktor für den Bragg Reflex K
Φ	Funktion für das gewählte Reflexprofil
P_K	Faktor für bevorzugte Orientierung
A	Absorptionsfaktor
S_r	Faktor für Oberflächenrauigkeit
E	Extinktionskoeffizient
y_{bi}	Untergrundintensität am i -ten Meßpunkt

Bei der Rietveldmethode wird versucht, die berechneten Werte y_{ci} an gemessene Intensitätswerte nach der Methode kleinster Fehlerquadrate (least squares) anzupassen. In allen Fällen ist die beste Anpassung die optimale least square Anpassung an alle Datenpunkte y_{oi} gleichzeitig.

Die verfeinerbaren Modellparameter enthalten außer Atompositionen, Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen, welche mit dem Strukturfaktor berechnet werden, auch Parameter für den Untergrund, für Gitterkonstanten, für geometrische oder Instrumenteigenschaften, für Probenabweichungen, wie Fehler in der Probenhöhe oder Proben durchlässigkeit, für amorphe Anteile und für profilverbreiternde Anteile wie Kristallgröße und Gitterstörungen (microstrain).

Da die Beziehungen zwischen den verfeinerbaren Parametern und den Intensitäten nicht linear sind, muß das Startmodell schon sehr nahe an der korrekten Struktur sein, um beim Verfeinerungsprozess zu einem globalen Minimum zu führen. Bei schlecht gewählten Startwerten kann die Verfeinerung ganz mißlingen oder in einem Nebenminimum einpendeln.

Der Strukturfaktor F_K

Die Intensität eines Bragg Reflexes I_k ist dem Quadrat des Absolutwert des Strukturfaktors, $|F_K|^2$ proportional. Der Strukturfaktor F_K wird gegeben durch:

$$F_K = \sum_{j=1}^N N_j \cdot f_j \cdot \exp[-M_j] \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

N_j ist der Positionsmultiplikator für die Atomposition j . N_j entspricht der tatsächlichen Besetzungszahl dividiert durch die Multiplizität der Position.

Weiterhin gelten:

f_j	der atomare Streufaktor.
M_j	der Temperaturfaktor
h, k und l	die Millersche Indizes
x_j, y_j und z_j	die Positionsparameter des j -ten Atoms in der Einheitszelle

Der Untergrund y_{bi}

Ein Untergrundwert wird von der Reflexintensität abgezogen, die dann zur Berechnung von Strukturparametern herangezogen wird. Schlechte Untergrundbestimmung führt zu einer Verfälschung des Temperaturparameters und der Besetzungsdichte.

Die bevorzugte Orientierung

Bevorzugte Orientierung (Textur) in einer Probe entsteht immer dann, wenn die Kristallite in einer Probe infolge Formanisotropie eine Richtung bevorzugt einnehmen (z.B. Plättchen). Dies hat zur Folge, dass die Intensität bestimmter Reflexe überproportional groß ist. Die Abweichung kann mathematisch berechnet und korrigiert werden. Die Funktion der bevorzugten Orientierung P_K ist im Rietquan-Programm als March-Dollase Funktion enthalten

$$P_K = (G^2 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha / G)^{-3/2}$$

Hierbei sind:

- G verfeinbarer Parameter
- α der Winkel zwischen bevorzugter Orientierung und Reflexionsebene (hkl)

Die Oberflächenrauigkeit S_r

Hier handelt es sich um einen speziellen Absorptionseffekt, der die Intensitäten bei kleinen Winkeln stärker verringert als bei hohen.

Der Extinktionsfaktor E

Die Extinktion führt im allgemeinen bei Pulver zu keiner wesentlichen Beeinflussung der relativen Intensitäten, lediglich bei hochsymmetrischen Materialien bzw. bei sehr großen Kristalliten kann sich dieser Effekt störend bemerkbar machen.

Profilkfunktionen

Analytische Profilkfunktionen

Die an einem beliebigen Punkt einer Pulveraufnahme gemessene Intensität y_{oi} enthält meistens Intensitätsbeiträge mehrerer Bragg-Reflexe. Zur Darstellung und Modellierung der Funktion \mathbf{F} verwendet das Rietquan-Programm eine Pseudo-Voigt Funktion. Pseudo-Voigt Funktionen ergeben bei höheren Winkeln gute Anpassungen, sie werden aber zunehmend schlechter bei niederen Winkeln. Auch führen sie zu systematischen Fehlern bei der Intensitätsberechnung stark überlappender Reflexe.

Winkelabhängigkeit der Linienprofile

In allen analytischen Funktionen ist es notwendig, die Winkelabhängigkeit der Profilbreite zu modellieren. Üblicherweise wird die Breite eines Reflexes bei halber Höhe angegeben (full-width-at-half-maximum, FWHM = H_K)

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

wobei U, V und W verfeinerbare Geräte-Parameter sind, die zunächst mit einem Quarz-Standard festgelegt wurden. Außerdem sind noch zwei Gauß-Parameter der Pseudo-Voigt-Funktion und zwei Asymmetrie-Parameter mit dem Quarz-Standard gemessen und festgelegt.

Abbruch der Profile

Ein zusätzlicher und wichtiger Aspekt bei der Betrachtung und Auswahl von Profildfunktionen ist die Entscheidung, wie weit vom Maximum entfernt die auslaufenden Profile als noch nicht vernachlässigbar klein zu betrachten sind.

Werden die Reflexprofile zu früh abgebrochen, werden verbleibende Restintensitäten dem Untergrund zugerechnet. Dies hat Auswirkungen auf die Temperaturparameter und Besetzungsdichten zur Folge. Für zu große Reflexbreiten wird die Berechnungszeit unverhältnismäßig lang durch Berücksichtigung einer großen Anzahl überlappender Reflexe, die zur Intensität y_{oi} beitragen.

Im Rietquan-Programm erfolgt der Abbruch der pseudo-Voigt-Funktion nach 10 HWHMs (**H**alf-**W**idth at **H**alf-**M**aximum).

Kriterien der Anpassung

Die Größe S_y , die im least square Verfeinerungsprozess minimiert wird, ist mit der Summe über alle Datenpunkte definiert gemäß:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

Es gelten:

w	Gewichtungsfaktor, im allgemeinen $w = 1/y_{oi}$
y_{oi}	die gemessene Intensität am i-ten Messpunkt
y_{ci}	die berechnete Intensität für den Messpunkt i

Zur Abschätzung dieser Situation, zur Verfolgung des Verfeinerungsprozesses und zum Abbruch der Verfeinerung sind mehrere Kriterien und Indikatoren von Bedeutung.

Der Profilübereinstimmungsindex R_P bzw. dessen gewichtetes Pendant R_{wp} werden im Rietquan-Programm ohne Untergrundkorrektur berechnet [LS90]

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2}$$

Der theoretische minimale Wert für R_{wp} wird als Erwartungswert (expected value) bezeichnet

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2}$$

N und P sind die Anzahl der Messpunkte und der verfeinerten Parameter.

Das Gütekriterium S (goodnes-of-fit, GOF) ergibt sich damit aus dem Verhältnis der beiden R -Werten

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{(N-P)} \right]^{1/2}$$

Der theoretisch bestenfalls erreichbare Wert ist 1,0. Ein S -Wert von kleiner als 2 wird ebenso als befriedigend betrachtet. Andererseits kann ein kleiner S -Wert auch bedeuten, dass die schlechte Zählstatistik oder ein hoher Untergrund die Fehler des Modells noch übertreffen.

5.3 Berechnung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für $C_{60}I_4$

Die Röntgendiagramme der Zwischenstufen der Reaktion zeigen neben den neu entstandenen Reflexen des $C_{60}I_4$ -Gitters noch vorhandenen C_{60} -Reflexe. Es war von Interesse zu klären, ob die beiden Gitterformen in einem Kristall nebeneinander vorlagen. Dazu müßten die Kristalle so klein sein, dass der Röntgenstrahl den ganzen Bereich erfassen konnte. Es wird angenommen, dass ein Röntgenstrahl von 10% der ursprünglichen Intensität noch zu Reflexion fähig ist, so dass der austretende Strahl noch einen Intensitätsbeitrag von 1% liefert (Abb. 5.1).

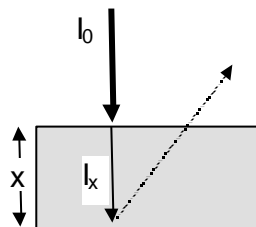


Abb. 5.1: Abnahme der Intensität I_0 auf I_x nach dem Durchlaufen der Schichtdicke x .

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz nimmt die Intensität I_0 exponentiell mit der Schichtdicke x der Probe auf I_x ab:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{oder} \quad I_x / I_0 = e^{-\mu x} \quad (1)$$

μ ist der lineare Absorptionskoeffizient und ist als μ / ρ aus Tabellen zu entnehmen ($\rho =$ Dichte).

Mit $I_x / I_0 = 1 / 10$ ergibt sich:

$$1 / 10 = e^{-(\mu / \rho) \rho x} \quad (2)$$

$$\ln 10 = (\mu / \rho) \rho x \quad (3)$$

und daraus

$$x = \ln 10 / (\mu / \rho) \rho \quad (4)$$

Die Dichte der Verbindung wurde in einem röntgenographischen Auswertungsprogramm zur Bestimmung der Struktur (PowderCell) ermittelt und beträgt $2,34 \text{ g/cm}^3$.

Der Massenabsorptionskoeffizient der Verbindung $C_{60}I_4$ setzt sich aus den Absorptionskoeffizienten der Elemente Kohlenstoff und Iod zusammen.

$$(\mu / \rho)_{C_{60}I_4} = (\mu / \rho)_C \cdot g_C + (\mu / \rho)_I \cdot g_I \quad (5)$$

mit

g_C = Gewichtsanteil von Kohlenstoff = 0,5867

g_I = Gewichtsanteil von Iod = 0,4133

$(\mu / \rho)_C = 4,219 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (für Cu-K α -Strahlung)

$(\mu / \rho)_I = 291,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (für Cu-K α -Strahlung)

erhält man den Wert $(\mu / \rho)_{C_{60}I_4} = 123,0 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte in die Gleichung 4 errechnet sich den Wert $80 \mu\text{m}$ für $x_{1/10}$, und damit ist sichergestellt, dass die Kristallite der Größe 2 bis $4 \mu\text{m}$ gänzlich von Röntgenstrahlen erfasst werden.

5.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine gute Ergänzung zu den röntgenographische Beugungsmethoden. Während die Beugungsmethoden Informationen zur Fernordnung liefern, können aus den Röntgenabsorptionsdaten Informationen im Bezug auf die Nahordnungsstruktur (Abstände, Anzahl und Art der Nachbaratome, thermische und statische Unordnung) um ein Atom im Atomverband gewonnen werden. Ebenso können Oxidationsstufe, Art der Bindung und Besetzung von Energiezuständen mit dieser Methode bestimmt werden [L94].

Die Röntgenabsorption wird in Abhängigkeit der Energie gemessen und wird durch die Intensitätsschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt.

$$\mu(E) d = \ln(I_0 / I_1)$$

Hierbei ist: μ der lineare Absorptionskoeffizient
d die Probendicke
 I_0 die Intensität der Strahlung vor dem Durchlaufen einer Probe
 I_1 die Intensität der Strahlung nach dem Durchlaufen einer Probe

Die Absorption sinkt mit steigender Energie und nimmt sprunghaft zu, wenn die Energie eines Photons ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale in ungebundene Zustände anzuregen. Die Lage der Absorptionskante ist elementspezifisch und hängt von dem Energieniveau ab, aus dem das Photoelektron herausgeschlagen wurde. Je nach der Hauptquantenzahl, die die Energie des Elektrons vor dem Photo-ionisationsprozeß bestimmt, werden die Kanten als K-, L- oder M-Kanten bezeichnet.

Das Absorptionsspektrum weist in der Nähe einer Kante zwei unterschiedliche Bereiche auf. Der XANES-Bereich (**X**-Ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**tructure), der sich bis ca. 40 eV oberhalb der Kante erstreckt, wird von komplizierten Mehrfachstreuprozessen bestimmt. Ein Elektron, das ins Kontinuum angeregt wurde, besitzt eine geringe überschüssige kinetische Energie E_{Kin} und streut in alle Raumrichtungen. Die Photoelektronenwelle interferiert so am Absorberatom mit der ausgehenden Welle, was in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu Minima und Maxima des Absorptionskoeffizienten führt. Hohe Maxima werden als „weiße Linien“ bezeichnet.

Aus der Verschiebung der Absorptionskante läßt sich die Oxidationsstufe des Absorberatoms bestimmen. Der Verlust eines Valenzelektrons bewirkt eine Erhöhung der Kernladung und damit die Erhöhung der Bindungsenergie des Elektrons, was zu einer Verschiebung der Absorptionskante zu höherer Energie zur Folge hat. Auch die chemische Umgebung des Absorberatoms bewirkt eine Änderung der Kantenlage und der Kantenstruktur. Dies ist aber auf inneratomare Elektronenübergänge zurückzuführen.

Der EXAFS-Bereich (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure)erstreckt sich von ca. 50 eV bis zu 1500 eV oberhalb der Kante und besteht aus langwelligen ausgedehnten Schwingungen. In diesem Fall ist die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen höher als im XANES-Bereich. Hier streut die Photoelektronenwelle bevorzugt in Vor- und Rückwärtsrichtung und interferiert ebenso mit der ausgehenden Welle. Die konstruktive Interferenz dieser Wellen führt zu einem Maximum und die destruktive zu einem

Minimum in der Absorption. Aus der Frequenz dieser Schwingung lassen sich Informationen über den Abstand der rückstreuenden Atome erhalten, während die Amplitude Auskunft über die Art und Anzahl der Nachbaratome liefert.

6 Experimentelles

6.1 Darstellungsapparatur für Fullere

Zur Herstellung des C_{60}/C_{70} -Gemisches wurde das Lichtbogenverfahren („Contact-arc“) mit einer im Arbeitskreis selbst hergestellten Darstellungsapparatur verwendet. Später wurden die eigentlich interessierenden Versuche der Dotierung von Fullerenen mit käuflichem Produkt durchgeführt (99,4%, Gold Grade, Fa. Hoechst). Eine Skizze der Darstellungsapparatur wird in Abb. 6.1 gezeigt. Zwischen den beiden Graphitelektroden wird eine Spannung von 24 V angelegt. Die Elektroden werden mit Hilfe eines elektrischen Stellmotors kurz zur Berührung gebracht und wieder auseinander gezogen. Es fließt ein Strom von 25 A. Durch die elektronische Steuerung des Motors wird der Abstand der Elektroden so reguliert, dass eine vorgegebene Stromstärke aufrechterhalten wird. Beim Unterschreiten dieses Wertes führt der Motor die Elektroden auf einen Abstand zusammen, bis die Stromstärke wieder erreicht ist. Während des Betriebes verdampft die Kathode langsam und setzt sich als Ablagerung am Anodenende ab.

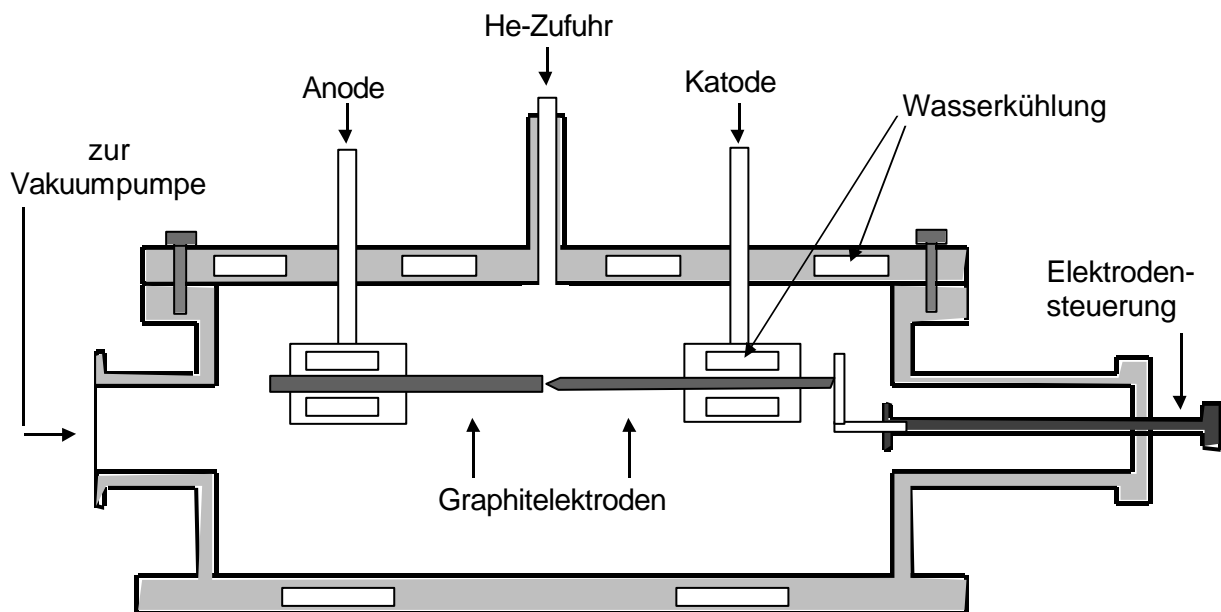


Abb. 6.1 : Schematische Darstellung des Fullerengenerators.

Durch das verdunkelte Glas eines Fensters (nicht gezeichnet) kann der Lichtbogen beobachtet werden. Der Deckel, die Elektrodenhalter und der Boden des Generators werden mit Wasser gekühlt. Das Gefäß wird evakuiert, mit Helium gespült und wieder evakuiert. Um einen Heliumfluß bestimmten Druckes einzustellen, wurde zwischen dem Generator und der Heliumflasche an einem Dreihalsrundkolben der Druck gemessen. Das Kolbenvolumen diente gleichzeitig als Druckpuffer. Durch eine Öffnung fließt das Helium in den Kolben und aus der anderen in den Generator. Zwischen der Pumpe und dem Generator wurde mit einem Feinventil die Saugstärke der Pumpe reguliert. Durch Regulieren des Gaseinflusses wurde im Rundkolben ein Druck von etwa 200 mbar eingestellt. Abb. 6.2 und 6.3 zeigen Photos des Fullerengenerators. Nach dem Entstehen des Lichtbogens wurden die Elektroden so weit auseinander gezogen, dass der Lichtbogen völlig verschwand, und erst dann wurden sie wieder zusammengeführt. Der Vorgang wiederholte sich mehrmals.



Abb. 6.2: Fullerengenerator, Gesamtansicht.

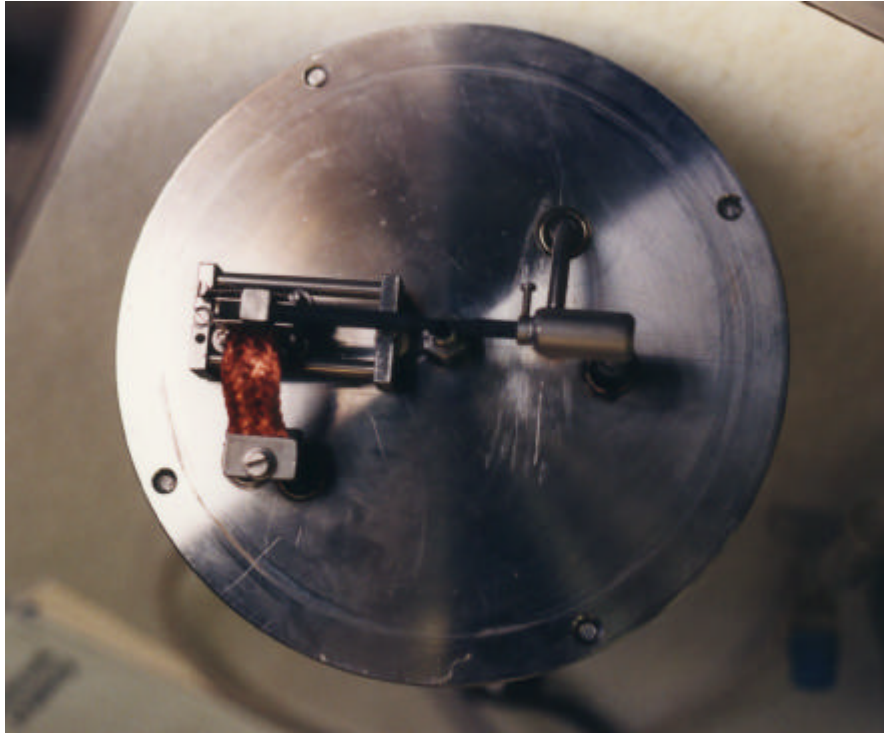


Abb. 6.3 : Fulleregenerator, Deckel mit Graphitelektroden.

6.2 Trennung des C_{60}/C_{70} -Gemisches

In der kurzen Laufzeit des Versuches war etwas Ruß entstanden, der in einem Präparatglas gesammelt und mit 5 ml Toluol aufgegossen wurde. Nach einigen Stunden färbte sich die Lösung rot. Mit dieser Lösung wurde ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen, das drei Banden enthält. Die Banden bei 380 und 334 nm stimmen sehr gut mit dem Übersichtspektrum des Fullerengemisches überein. Eine starke Bande bei 282 nm kann von Verunreinigungen herrühren und die der Fullerene bei 277 nm überdecken.

Es wurde nach dem Verfahren von KOCH und BHYRAPPA [KKW91,BPK92] die Trennung des käuflichen C_{60}/C_{70} -Gemisches vorgenommen. Auf eine 40 cm lange Glassäule, gefüllt mit neutralem Aluminiumoxid, wurden 5 ml einer konzentrierten Lösung des Gemisches in Toluol gegeben und mit Hexan eluiert. Nach etwa 20 Stunden begann die violette C_{60} -Lösung zu fließen. Die Lösung wurde in 10 ml Fraktionen gesammelt. Die C_{70} -Lösung ist deutlich an ihrer roten Farbe zu erkennen. Mit den Lösungen wurden UV-

VIS-Spektren aufgenommen, die eine Trennung des Gemisches nachweisen, Abbildung 6.4 zeigt das UV-VIS-Spektrum des reinen C₆₀.

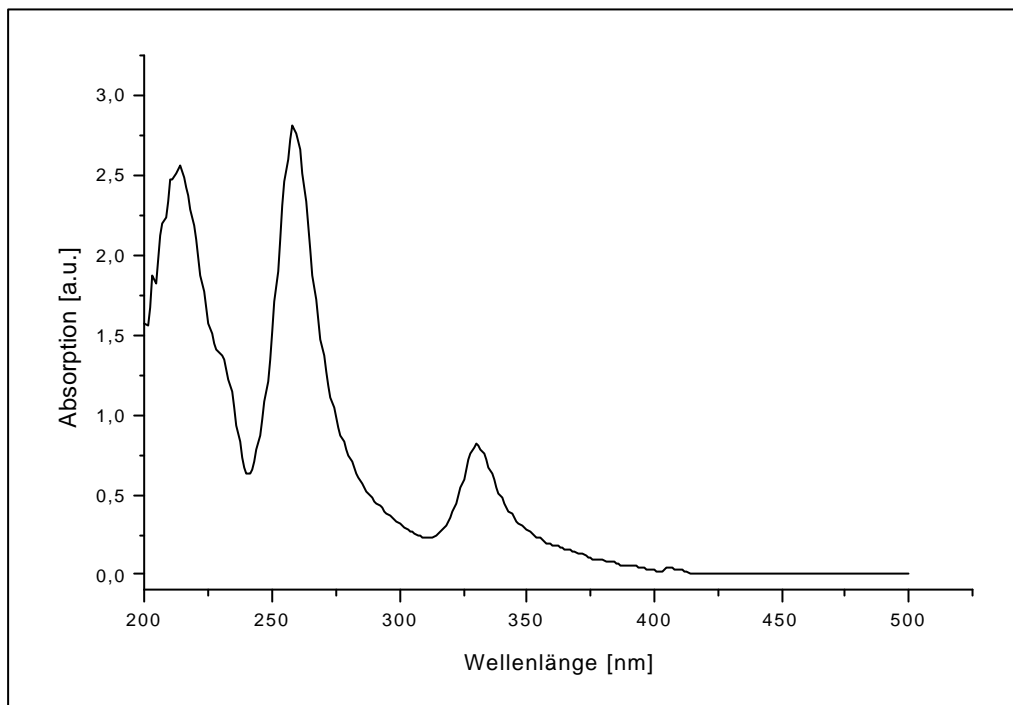


Abb. 6.4: UV-VIS-Spektrum des reinen Fulleren C₆₀.

6.3 Vorbereitung des Fulleren C₆₀ für die Einlagerung

Die ersten Vorversuche zeigten eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit kleiner werdender Kristallgröße des Fulleren. Aus diesem Grund wurde das Fulleren in einem Erlenmeyerkolben mit etwas n-Hexan mit Hilfe eines Magnetrührstabs „gemahlen“. Das n-Hexan wurde abdekantiert und das Fulleren im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Um eine wechselnde Belegung mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit einzuschränken, wurde das Fulleren ständig im Trockenschrank bei 105 °C aufbewahrt. Abbildung 6.5 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme des käuflichen Buckminsterfulleren (99,4%, Gold Grade, Fa. Hoechst). Die Teilchengröße liegt hier zwischen 100 und 400 µm, wobei einige nicht kugelförmige Teilchen sogar größer sind. Dagegen sind die Teilchen nach dem Zermahlen mit einem Durchmesser von 2 bis 4 µm erheblich kleiner (Abb. 6.6). Für eine angenommene kugelförmige Gestalt der Teilchen bedeutet dies eine Erhöhung der Oberfläche um das 10⁴-fache.

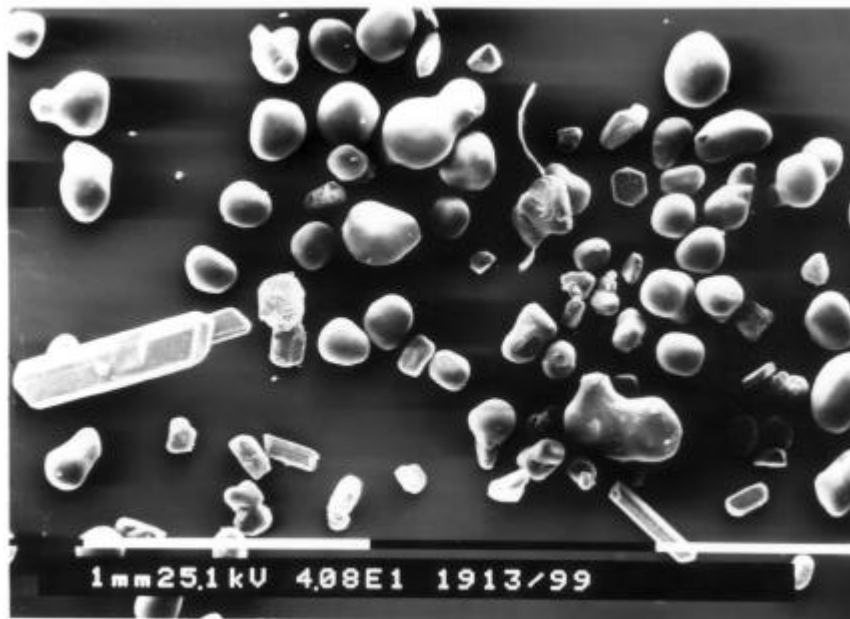


Abb. 6.5: Elektronenmikroskopaufnahme (REM) von käuflichem Fulleren C_{60} .
40-fache Vergrößerung.

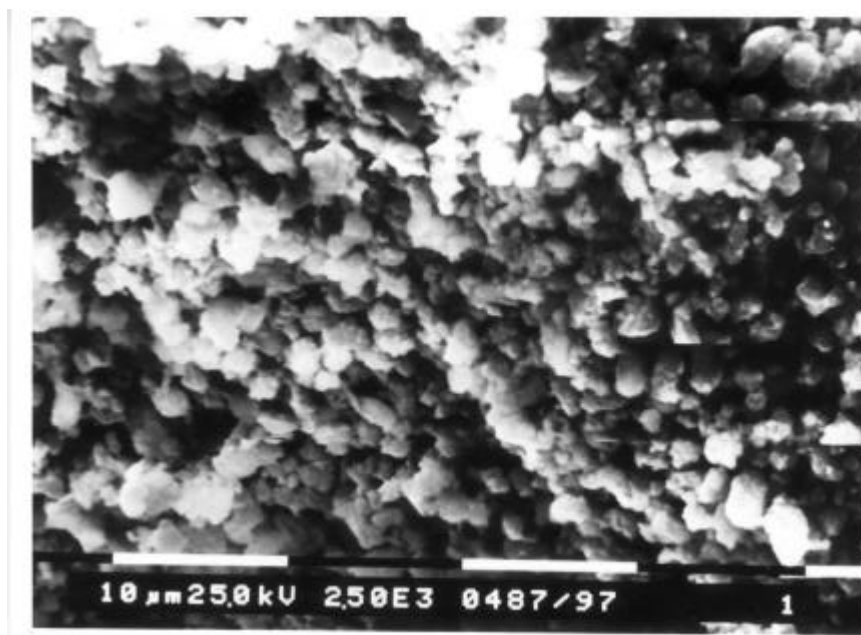


Abb. 6.6: Elektronenmikroskopaufnahme (REM) von gemahlenem Fulleren C_{60} .
2000-fache Vergrößerung.

6.4 Durchführung der kinetischen Versuchsreihen

In einem doppelwandigen Glasgefäß wurden 20 ml einer Lösung von Iod in n-Hexan definierter Konzentration vorgelegt. Für Reaktionstemperaturen von 15 °C und höher wurde mittels eines thermostatisierten Wasserkreislaufes die Lösung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Bei Temperaturen unter 15 °C wurde in einem Eis-Wasserbad und bei Temperaturen unter 0 °C unter Zusatz vom Kochsalz gearbeitet. Nach der Zugabe einer bekannten Menge Fulleren C₆₀ (100 - 150 mg) wurde gerührt. In bestimmten Zeitintervallen wurde der Rührer abgestellt und nach Sedimentation des Fulleren wurden vorsichtig 5 ml Lösung entnommen und in 100 ml Kaliumiodidlösung gegeben. Die Lösung wurde anschließend mit 0,01 molarer Natriumthiosulfatlösung titriert, wobei eine Stärkelösung als Indikator verwendet wurde, um die Reduktion des Iods zu verfolgen. Auf dieser Weise wurde durch Rücktitration die jeweils eingelagerte Iod-Menge bestimmt. Sämtliche Titrations wurden mit Titrosol der Firma Merck durchgeführt. Nach der Titration wurden 5 ml iodhaltiges n-Hexan zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Diese Lösung wurde aus einer konzentrierten Iodlösung (Stammlösung) und n-Hexan so zusammengesetzt, dass die Ausgangskonzentration der Reaktionslösung wieder vorlag.

Als der Umsatz immer kleiner wurde, wurde die Reaktion beendet und die Iodlösung abdekantiert. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Reaktionsbedingungen der Darstellung von C₆₀-Iod.

Versuchsreihe	Temperatur [°C]	Iod-Konzentration [mmol/ml]	Reaktionszeit
1	20	0,025	2 min - 1 h
2	-5 bis 25	0,013	10 min - 6 h
3	-5 bis 15	0,01	10 min - 6 h

Berechnung des Verbrauches und der zuzuführenden Iod-Menge aus der Stammlösung

Eine Tabelle (Tab. 6.2) wurde mit Hilfe des Programms EXCEL so eingerichtet, dass nach der Eingabe des Verbrauches an Thiosulfatlösung die gewünschten Werte automatisch berechnet wurden.

Folgende Parameter wurden zunächst bestimmt:

- Konzentration der Stammlösung in mg/ml
- Einwaage des Fullerens C_{60} in mg
- Einwaage des Fullerens C_{60} in mmol
- Stoffmenge von Iod zur vollständigen Umsetzung von C_{60} zu $C_{60}I_4$ (n_E)
- Konzentration der Reaktionslösung in mg/ml
- Konzentration der Reaktionslösung in mmol/ml

Aus den vorgegebenen Werten und dem Thiosulfatverbrauch aus der Titration der Reaktionslösung wurden über einigen Zwischenwerte schließlich folgende Reaktionsdaten bestimmt:

- benötigte Menge an I_2 -Stammlösung in ml
- benötigte Menge an n-Hexan in ml
- Verbrauch an I_2 nach jedem Schritt in mg
- Stoffmenge des Iod-Verbrauches zur Zeit t [n] in mmol
- Anteil der Stoffmenge von Iod zur vollständigen Umsetzung von C_{60} zu $C_{60}I_4$
[n / n_E in %]

Tabelle 6.2: Berechnung der Reaktionsdaten am Beispiel der Reaktion bei 0 °C.

Konzentration der Stammlösung		mg/ml	9,068					
Einwaage des Fulleren C ₆₀		mg	111,79					
Einwaage des Fulleren C ₆₀		mmol	0,155					
Stoffmenge von Iod zur vollständigen Umsetzung von C ₆₀ zu C ₆₀ I ₄ (n _E)		mmol	0,311					
Konzentration der Reaktionslösung		mg/ml	3,375					
Konzentration der Reaktionslösung		mmol/ml	1,33 * 10 ⁻²					
Menge I ₂ vor der Reaktion	Verbrauch an Thio-sulfat-Lösung nach der Reaktion	Menge I ₂ nach der Reaktion	benötigte Menge an I ₂	benötigte Menge an I ₂	benötigte Menge an Hexan	Reaktionszeit	n	n/n _E
[mg]	[ml]	[mg]	[mg]	[ml]	[ml]	[min]	[mmol]	[%]
67,50	9	34,7	32,7	3,6	1,4	15	0,084	27,05
67,50	10,27	39,6	27,8	3,1	1,9	30	0,142	45,65
67,50	11	42,4	25,0	2,8	2,2	45	0,185	59,49
67,50	11,65	44,9	22,5	2,5	2,5	60	0,215	69,08
67,50	12	46,3	21,2	2,3	2,7	75	0,237	76,39
67,50	11,93	46,0	21,5	2,4	2,6	90	0,261	84,15
67,50	12,95	49,9	17,5	1,9	3,1	105	0,265	85,26
67,50	12,6	48,6	18,9	2,1	2,9	130	0,275	88,65
67,50	12,6	48,6	18,9	2,1	2,9	165	0,286	92,04
67,50	13,05	50,3	17,1	1,9	3,1	200	0,287	92,50
67,50	12,85	49,5	17,9	2,0	3,0	250	0,293	94,26
67,50	13	50,1	17,3	1,9	3,1	320	0,295	95,04

6.5 De-Intercalation von Iod aus C₆₀I₄-Verbindung

Das Iod lässt sich zum Teil durch einfaches Ausspülen der Verbindung mit n-Hexan auslagern. Zum einen sollte hierdurch das Fulleren für weitere Versuche wiedergewonnen werden, zum anderen konnte die Auslagerung Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus liefern. Hierzu wurde die Verbindung C₆₀I₄ in einem Schlenkrohr mit 10 ml n-Hexan gerührt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das n-Hexan abdekantiert und dessen Iodgehalt wie oben beschrieben bestimmt. Die Probe wurde im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend röntgenographisch untersucht. Die Probe wurde wieder in das Reaktionsgefäß zurück gegeben und der ganze Vorgang so lange wiederholt, bis kein Iod mehr im n-Hexan nachzuweisen war. Das Röntgendif-

fraktogramm (Abb. 6.7) der Endstufe dieses Prozesses zeigt neben den zurückgebildeten neu entstandene breite Reflexe.

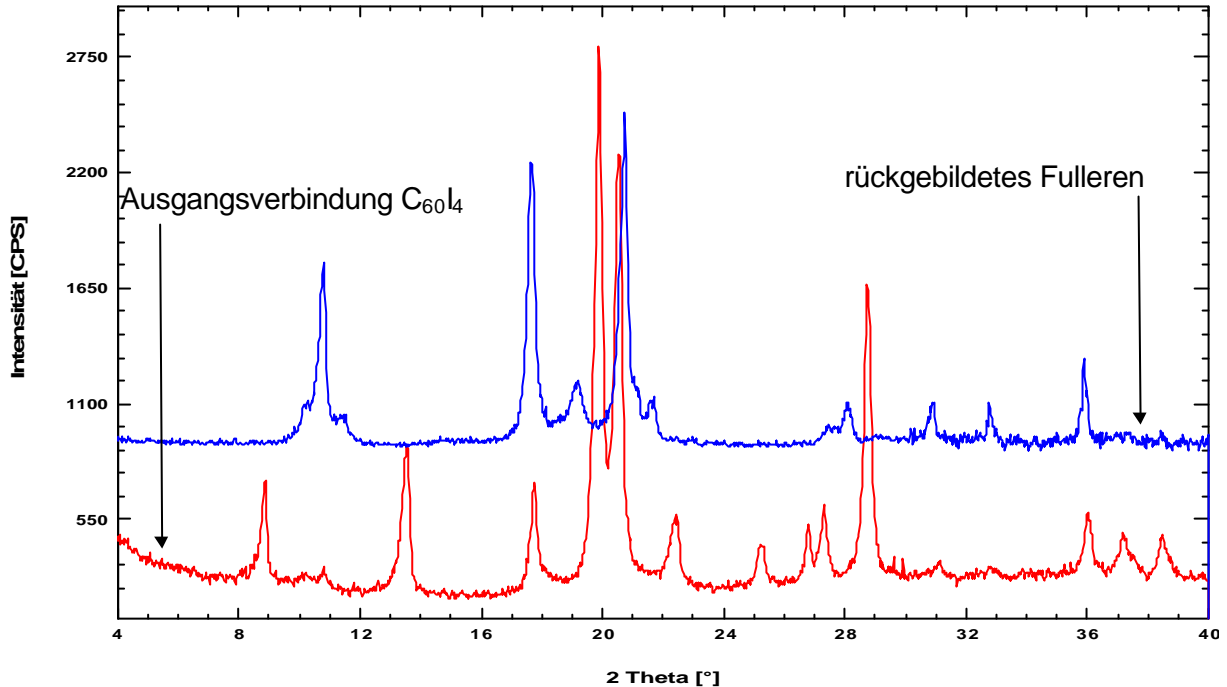


Abb. 6.7: Vergleich der Röntgendiagramme von $C_{60}I_4$ und ausgelagerten Fullerenen.

Das zurückgewonnene Fulleren musste vom restlichen Iod befreit werden. Dies geschah in zwei weiteren Schritten. Im ersten Schritt wurde die Probe in einem Schlenkrohr, das mit einem Kühlfinger geschlossen wurde, an eine Ölpumpe angeschlossen und auf 200 °C erhitzt. Nach einiger Zeit konnte das ausgetriebene Iod am Kühlfinger gesammelt und entsorgt werden. Das auf dieser Weise weitgehend gereinigte Fulleren wurde dann in einem Quarzrohr evakuiert und bei 650 °C sublimiert (Abb. 6.8).



Abb. 6.8: Elektronenmikroskopaufnahme (REM) von sublimiertem Fulleren C_{60} .
40-fache Vergrößerung.

7. Messungen und Diskussion der Ergebnisse

7.1 Der Intercalationsprozess

7.1.1 Bestimmung des Lösemiteleinflusses auf die Einlagerung von Iod

Untersuchungen zur Löslichkeit von Fulleren C_{60} in 47 verschiedenen Lösemitteln wurden bereits von RUOFF et. al durchgeführt [RTM93]. Zur Darstellung von Iod-Fulleren aus der Lösung musste zunächst der Einfluß des Lösemittels auf Fulleren C_{60} im Bezug auf Gitteränderung und Reinigung des Produktes geprüft werden. Ebenso musste die Frage geklärt werden, in wie weit das eingesetzte Lösemittel die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Es wurden vier Lösemittel ausgesucht, die für C_{60} ein geringes jedoch für Iod ein relativ hohes Lösungsvermögen aufweisen.

Diethylether

Ca. 100 mg Fulleren C_{60} wurden in einen Rundkolben gegeben und mit 20 ml Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden gerührt und dann abfiltriert. Das Produkt wurde eine Stunde an der Luft getrocknet und danach in einem Aluminium-Probenhalter röntgenographisch untersucht. Das Röntgendiffraktogramm zeigt neben den noch vorhandenen schwachen Fulleren-Reflexen neue Reflexe, die auf das Eindringen von Diethylether in das Fulleren-Gitter hindeuten (Abb. 7.1).

In einem weiteren Versuch wurde ein Gemisch aus C_{60} und Iod (jeweils 100 mg) in einem Rundkolben mit 20 ml Diethylether versetzt und 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Gemisch mehrmals mit 10 ml Diethylether gewaschen und 5 min in Ölpumpenvakuum getrocknet. Das angefertigte Röntgendiffraktogramm zeigt das gleiche Bild wie im Falle von reinem Diethylether. Es ist anzunehmen, dass die gewünschte Iod-Einlagerung nicht stattgefunden hatte, oder das eingelagerte Iod

wieder mit Diethylether ausgewaschen wurde. Diethylether ist deshalb für die Durchführung der Einlagerung nicht geeignet.

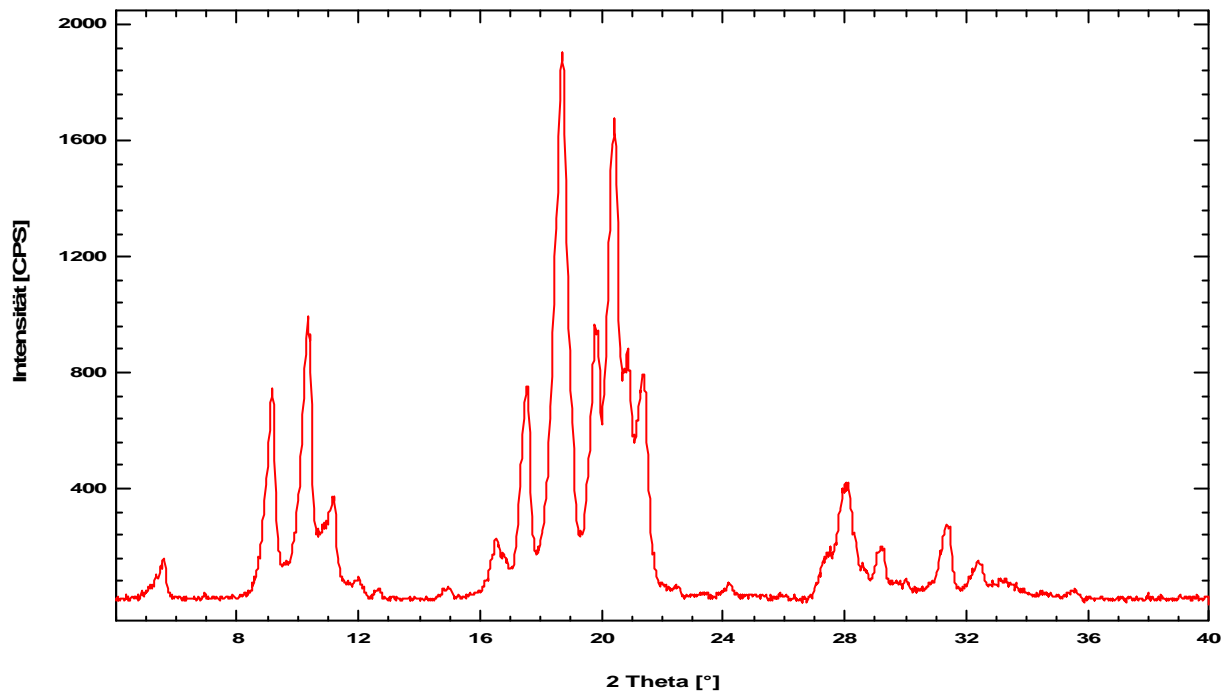
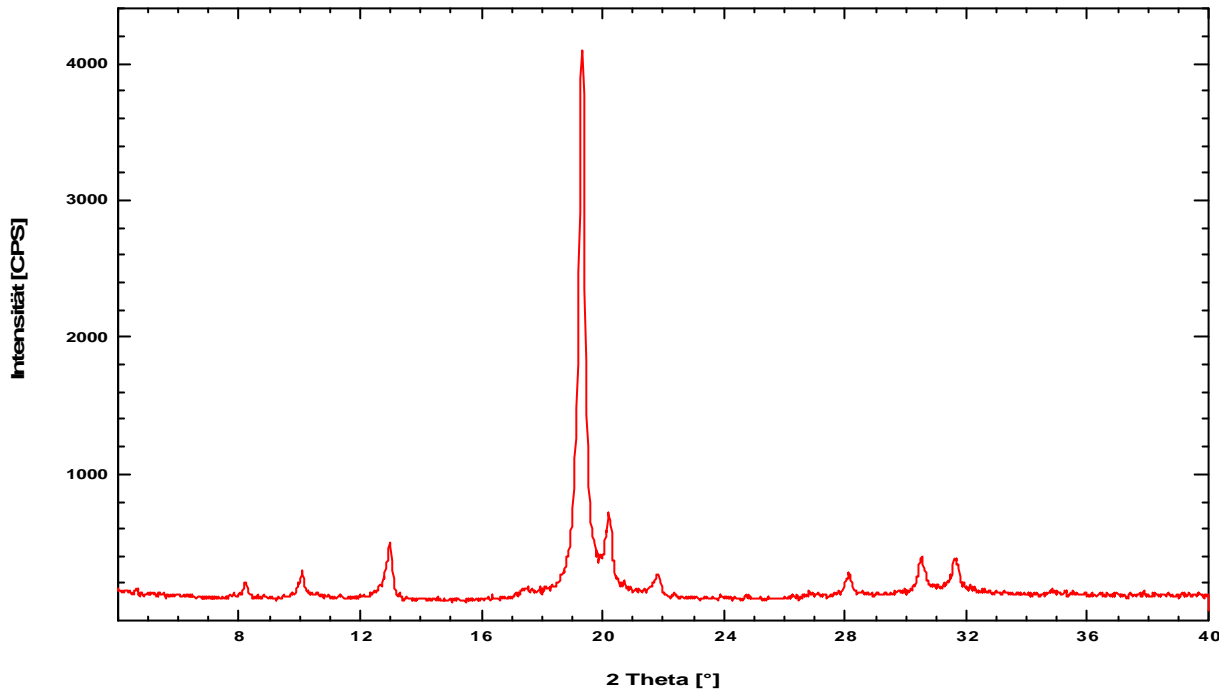
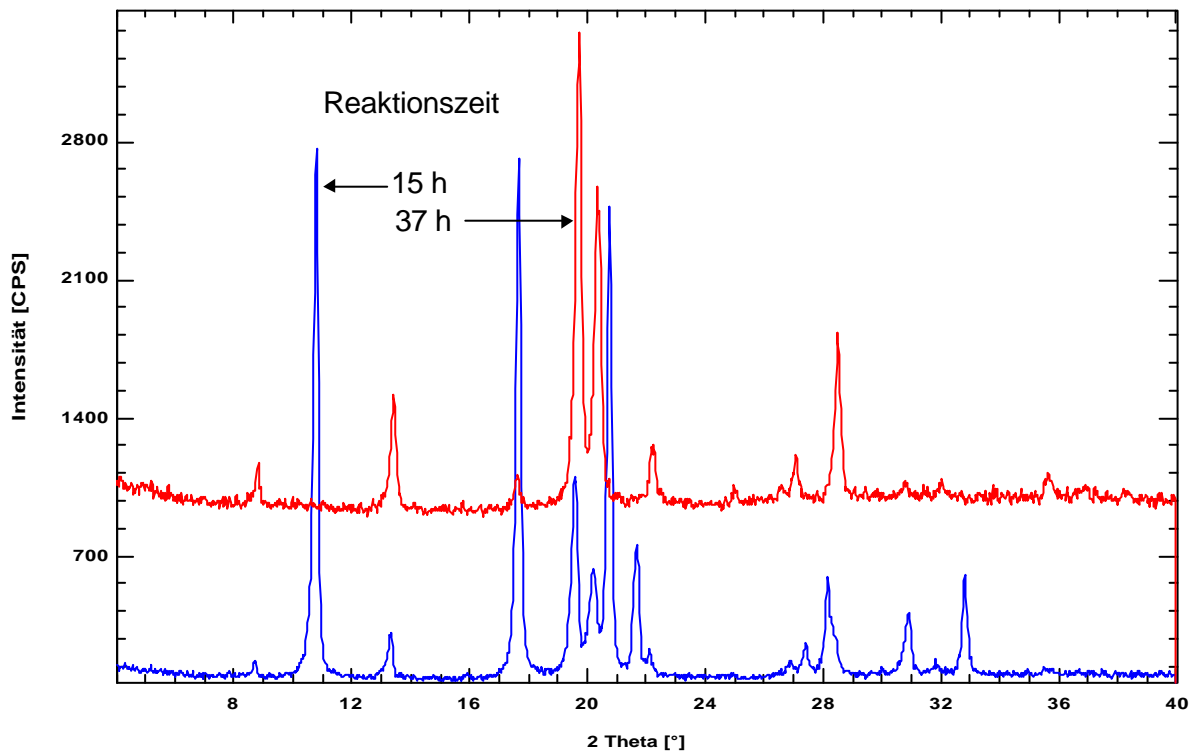


Abb. 7.1: Röntgendiffraktogramm von C_{60} -Diethylether

Tetrachlormethan

Die Löslichkeit von Fulleren C_{60} in Tetrachlormethan beträgt nach RUOFF, et. al. 0,32 mg/ml. Iod weist jedoch eine viel höhere Löslichkeit in Tetrachlormethan auf, die für die Einlagerungsreaktion von Vorteil ist. 100 mg C_{60} wurden in einem Rundkolben mit 20 ml Tetrachlormethan für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Beugungsbild zeigt ein vollkommen neues Gitter. Die Fulleren-Reflexe sind vollständig verschwunden und es sind neue Reflexe entstanden (Abb. 7.2).

Der Einlagerungsversuch mit Iod wurde wie bei Diethylether mit gleichen Mengen C_{60} und Iod in 20 ml Tetrachlormethan durchgeführt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigte das Beugungsdiagramm noch einen hohen Anteil von Fulleren und nur geringe Bildung des C_{60} -Iod-Gitters. Nach weiteren 22 Stunden Reaktionszeit waren alle Fulleren-Reflexe ausgelöscht und ein völlig neues Gitter gebildet (Abb. 7.3).

Abb.7.2: Röntgendiffraktogramm von C₆₀-CCl₄.Abb. 7.3: Röntgendiffraktogramm von C₆₀-Iod mit Tetrachlormethan als Lösemittel.

Trichlormethan (Chloroform)

Chloroform (Lösungsvermögen von C_{60} 0,16 mg/ml) lässt sich wie Tetrachlormethan durch Rühren in das Fulleren-Gitter einlagern. Nach 70 Stunden Reaktionszeit erhält man ein verändertes Beugungsbild, das dem des Tetrachlormethans ähnelt (Abb. 7.4). Die genauere Beschreibung des Gitters erfolgt im Anschluß an die des C_{60} -Iod-Gitters.

Die Einlagerung von Iod aus diesem Lösemittel brachte nach 15 Stunden Rühren wenig Erfolg, erst nach 38 Stunden Reaktionszeit zeigt das Beugungsdiagramm die weitgehende Einlagerung (Abb.7.5).

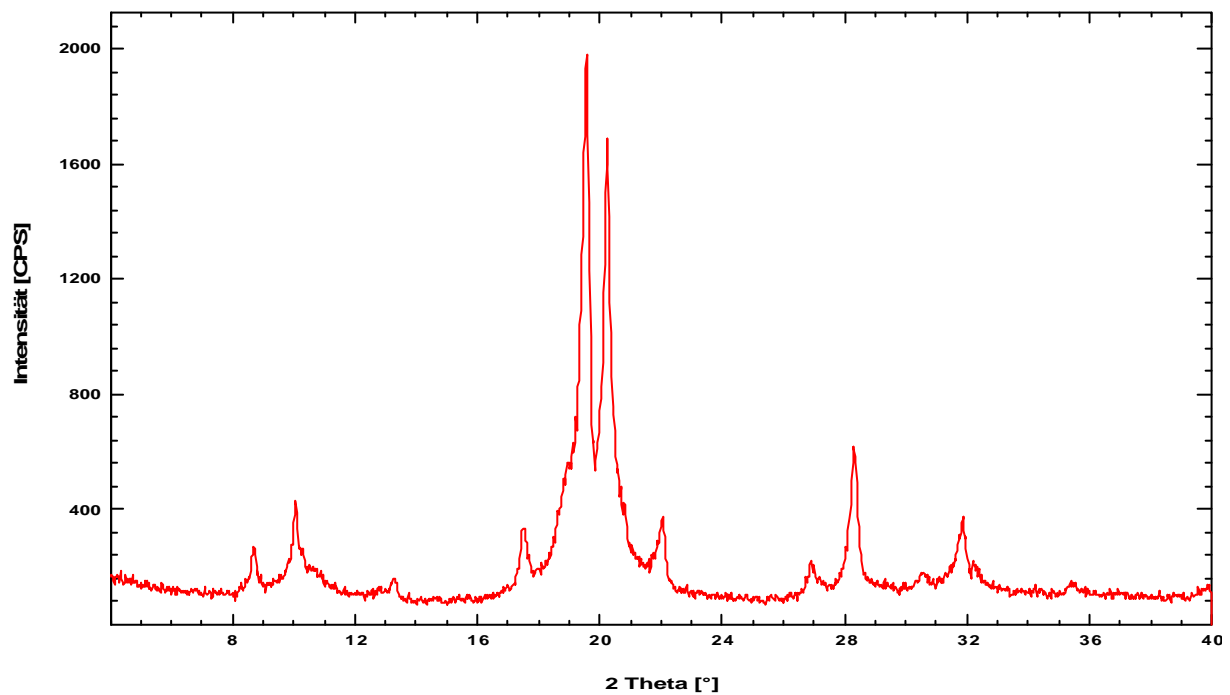


Abb. 7.4: Röntgendiffraktogramm von C_{60} - $CHCl_3$.

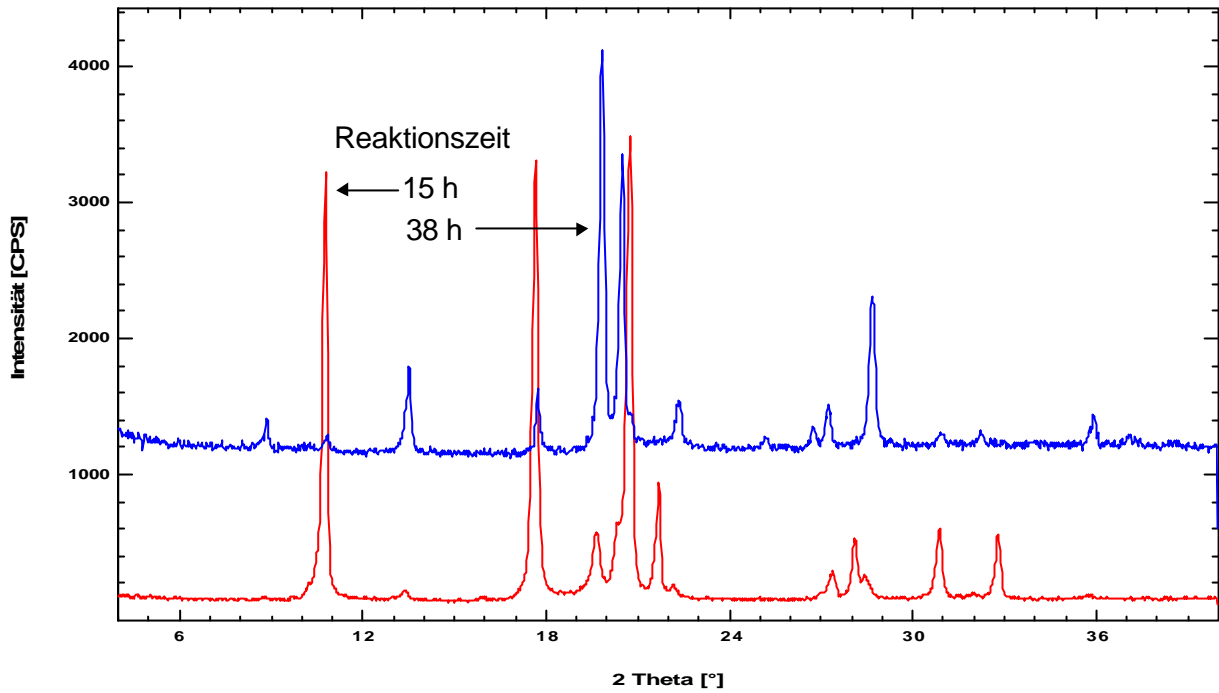


Abb. 7.5: Röntgendiffraktogramm von C_{60} -Iod mit Trichlormethan als Lösemittel.

n-Hexan

Schließlich wurden Versuche mit n-Hexan unternommen, das mit 0,043 mg/ml ein sehr geringes Lösungsvermögen gegenüber Fulleren C_{60} aufweist. Das Beugungsdiagramm (Abb. 7.6) des Produktes aus Fulleren und reinem n-Hexan zeigt wenig Änderungen, und das Fulleren-Gitter ist weitgehend erhaltengeblieben.

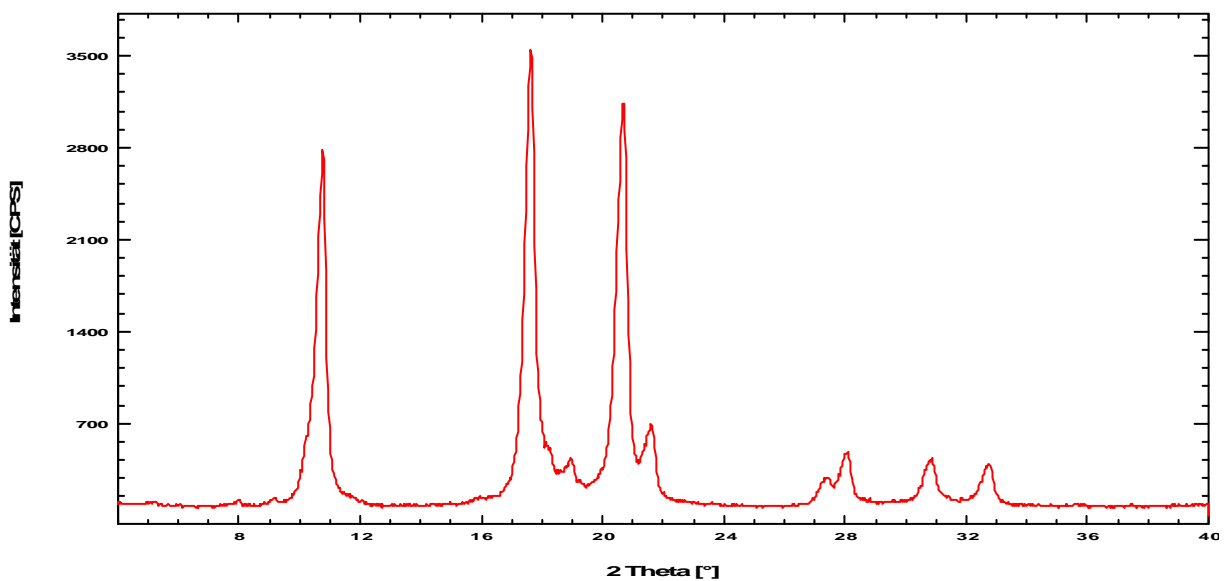


Abb. 7.6: Röntgendiffraktogramm von C_{60} - C_6H_{14} .

Die Fulleren-Verbindungen mit genannten Lösemitteln sind relativ instabil und können durch einfaches Erhitzen im Trockenschrank bei 120 °C bis zu 20 Stunden zum Ausgangsstoff zurückgeführt werden. Die Beugungsdiagramme des auf diese Weise zurückgehaltenen Fulleren C_{60} zeigen breite Reflexe (Abb. 7.7). Die Ursache hierfür liegt in den Gitterstörungen, die durch schnelle Auslagerung der „Gast-Verbindungen“ zustandekommen. Solcher Gitterstörungen können als Prüfung darauf herangezogen werden, ob zwischen Fulleren und der einzulagernden Verbindung ein „Wirt-Gast-Verhältnis“ bestanden hatte.

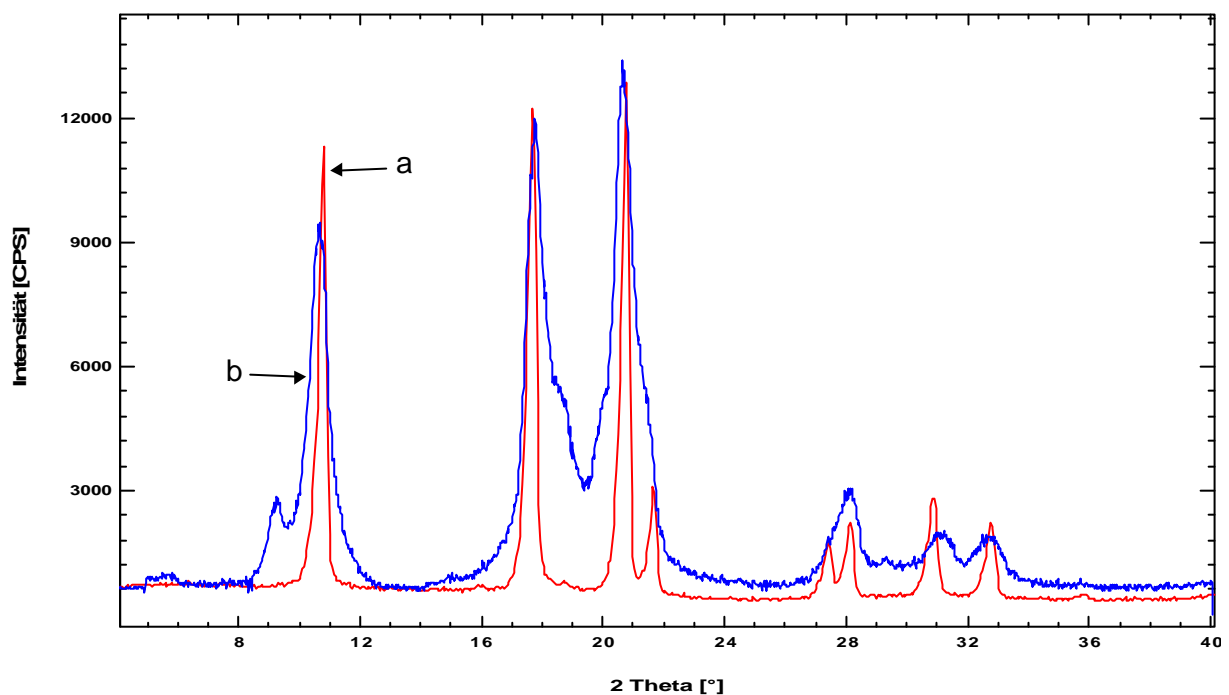


Abb. 7.7: Röntgendiffraktogramme von Fulleren C_{60} , a: vor der Einlagerungsreaktion, b: nach der Rückbildung des ursprünglichen Gitters.

Das Beugungsdiagramm des zurückgebildeten Fulleren aus C_{60} -n-Hexan-Verbindung zeigte jedoch keine Peakverbreiterung. Deshalb konnte dieses C_{60} als Ausgangsstoff zur Einlagerung wieder eingesetzt werden.

7.1.2 Schlussfolgerung

Die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösemittel kann durch das chemische Potential des Stoffes in dem betreffenden Lösemittel zum Ausdruck gebracht werden. Versucht man eine feste Phase wie z. B. Iod in einem Lösemittel zu lösen, geschieht dies so lange, bis sich Sättigung und damit Phasengleichgewicht (Potentialausgleich) eingestellt hat, also die chemische Potentiale in beiden Phasen gleich groß geworden sind. Das chemische Potential für den gelösten Stoff ist:

$$\mu(l) = \mu^0(l) + RT \ln \frac{c_s}{c_0}$$

$\mu^0(l)$ ist das chemische Standardpotential bei Standardkonzentration c_0 und c_s ist die Sättigungskonzentration. Im Löslichkeitsgleichgewicht ist $\mu(l)$ gleich dem chemischen Potential des festen Iods.

Im Sättigungszustand besitzt also das Iod in verschiedenen Lösemitteln das gleiche chemische Potential, das heißt, dass $\mu^0(l)$ umso größer ist, je kleiner die Sättigungslöslichkeit ist. In verdünnteren Lösungen jedoch ist dann bei gleicher Konzentration das chemische Potential von Iod in dem Lösemittel am größten, in dem es sich am schwersten löst.

Das Iod löst sich in den vier von uns gewählten Lösemitteln unterschiedlich gut, was auf unterschiedliche Potentiale von Iod in den jeweiligen Lösemitteln zurückzuführen ist (Tabelle 7.1).

Tab. 7.1 : Löslichkeit von Iod in verschiedenen Lösemitteln

Lösemittel	Löslichkeit von Iod* [mol%]
Diethylether	8,42
Chloroform	1,42
Tetrachlorkohlenstoff	1,14
n-Hexan	0,456

* [SS63]

Auch der Stofftransport zwischen verschiedenen Phasen kann mit Hilfe des chemischen Potentials erklärt werden. Befindet sich Iod in einem Lösemittel, so kann es von einer anderen Phase, z. B. Fulleren C_{60} , nur dann gebunden werden, wenn das chemische Potential von Iod bei gleicher Konzentration in der neuen Phase kleiner als im ursprünglichen Lösemittel ist. Am Anfang der Reaktion beträgt das chemische Potential von Iod in Fulleren $-\infty$, wächst aber im Laufe der Einlagerung, bis es schließlich im Gleichgewichtszustand denselben Wert erreicht wie in der Lösung. In der Abbildung 7.8 sind die chemischen Potentiale von Iod in den vier Lösemitteln bei gleicher Konzentration schematisch dargestellt. Die Werte sind als relativ anzusehen und die Konzentration ist kleiner als die Sättigungskonzentration im n-Hexan.

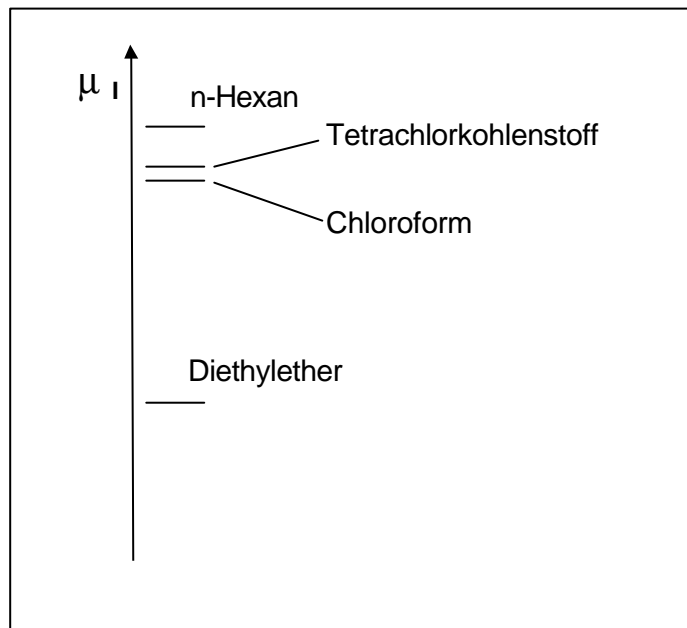


Abb. 7.8: Schematische Darstellung der chemischen Potentiale von Iod in vier von uns gewählten Lösemitteln.

Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Einlagerung aus n-Hexan als Lösemittel zu der Iod-reichsten Intercalationsverbindung führen sollte.

7.2 Zum Bildungsmechanismus der Einlagerungsverbindung $C_{60}I_4$

7.2.1 Versuchsdurchführung

Bei der Intercalation von Iod geht die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle (fcc) des reinen Fulleren C_{60} in eine hexagonale Struktur über. Dieser Vorgang lässt sich gut röntgenographisch verfolgen, indem man die Reaktion nach bestimmten Zeitintervallen unterbricht und von diesem „Zwischenprodukt“ eine Beugungsaufnahme anfertigt. Dabei sollte geprüft werden, ob die Bildung von $C_{60}I_4$ über andere stöchiometrische Zusammensetzungen abläuft. Dies hätte bedeutet, dass entweder durch Einbringen von Elektronendichte in die Lücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters die Reflex-Intensitäten geändert würden oder gar aufgrund des Strukturfaktors gelöschte Reflexe wieder entstünden (z.B. $h,0,0$ -Reflexe), oder aber auch eine andere Struktur unabhängig von beiden Strukturen am Anfang und Ende der Reaktion gebildet würde.

Es wurde eine Versuchsreihe bei einer Temperatur von 25 °C in einem thermostatisierten Gefäß durchgeführt. Eine definierte Menge C_{60} wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt, in 10 ml n-Hexan suspendiert, mit 10 ml einer konzentrierten I_2 -Lösung versetzt und mit einem Magnetrührer gerührt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde der Magnetrührer abgestellt. Sobald das Fulleren absedimentiert war, wurde die überstehende Iod-Lösung abdekantiert und das Reaktionsprodukt mit 10 ml n-Hexan gewaschen. Das Wasch-Hexan wurde entfernt und das Gefäß an eine Ölpumpe angeschlossen, um die letzten Lösungsmittelreste zu entfernen. Da das Reaktionsgefäß samt Rührstab, Deckel und Fulleren vor der Reaktion eingewogen worden war, konnte nun die Gewichtszunahme bestimmt werden. Nach der röntgenographische Messung der Probe wurde sie wieder in das Schlenkrohr zurückgegeben und wieder eingewogen, um mögliche Verluste zu definieren. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben mehrmals wiederholt, bis keine Gewichtszunahme mehr zu verzeichnen war.

7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Der Übergang vom kubisch-flächenzentrierten Gitter zum hexagonalen bei der Iod-Intercalation geschieht ohne Bildung von Zwischenstufen. Dies geht aus den Röntgen-diagrammen hervor, die nach Unterbrechung der Einlagerungsreaktion bei verschiedenen Umsätzen fertiggestellt wurden. Die Diagramme zeigen Reflexe aus beiden Gitter-Typen nebeneinander. Schon bei kleinen Umsätzen sind die Reflexe des hexagonalen $C_{60}I_4$ -Gitters ausgebildet und wachsen allmählich mit dem Fortschreiten der Reaktion an, während die Reflexe des Fulleren-Gitters immer kleiner werden, bis sie schließlich verschwinden (Abb. 7.9 und 7.10). Aus der Berechnung der Eindringtiefe von Röntgenstrahlen für die Verbindung $C_{60}I_4$ (s. Abschnitt 5.3) ist bekannt, dass die Kristallite mit einem Durchmesser von 2 bis 4 μm gänzlich durchstrahlt werden. Hieraus ist zu schließen, dass beide Gitter-Typen nebeneinander in einem Kristallit vorliegen.

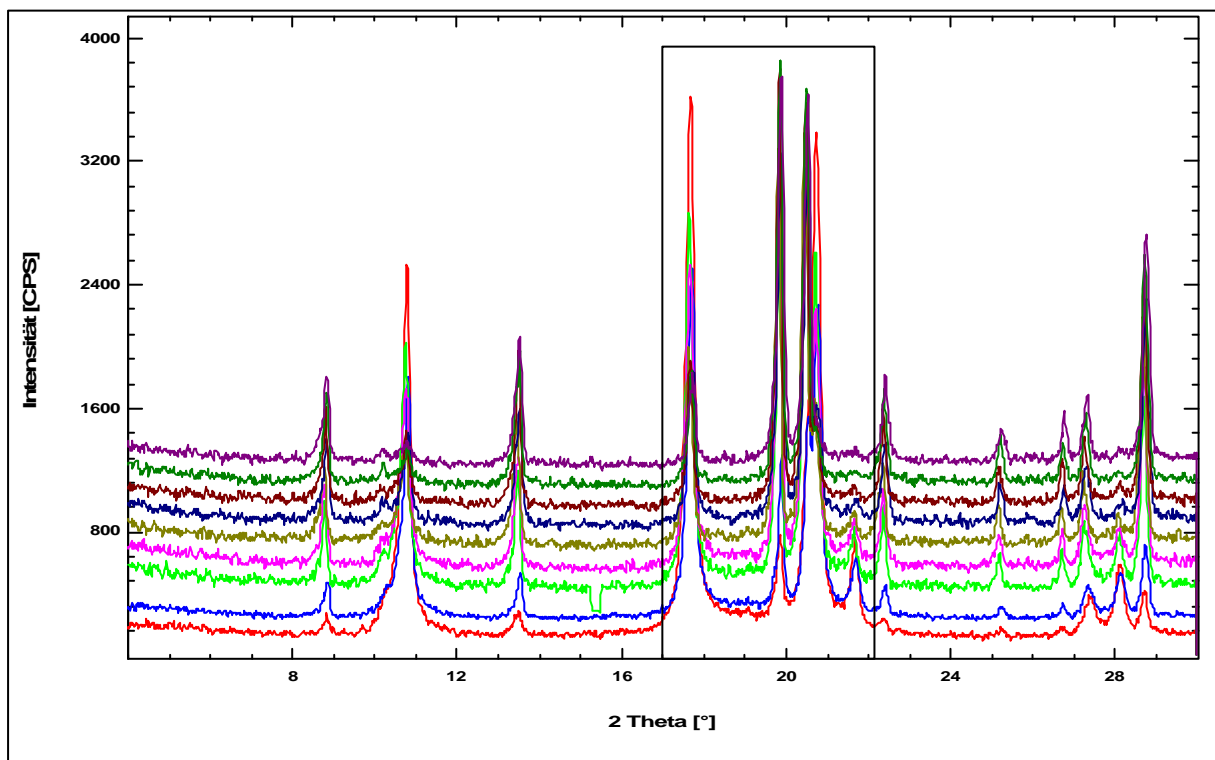


Abb. 7.9: Darstellung des Überganges vom kubisch-flächenzentrierten Gitter von C_{60} zum hexagonalen Gitter des $C_{60}I_4$. Der umrahmte Bereich wird in Abb. 7.10 vergrößert dargestellt. Unten: Reaktionsbeginn, oben: Reaktionsende.

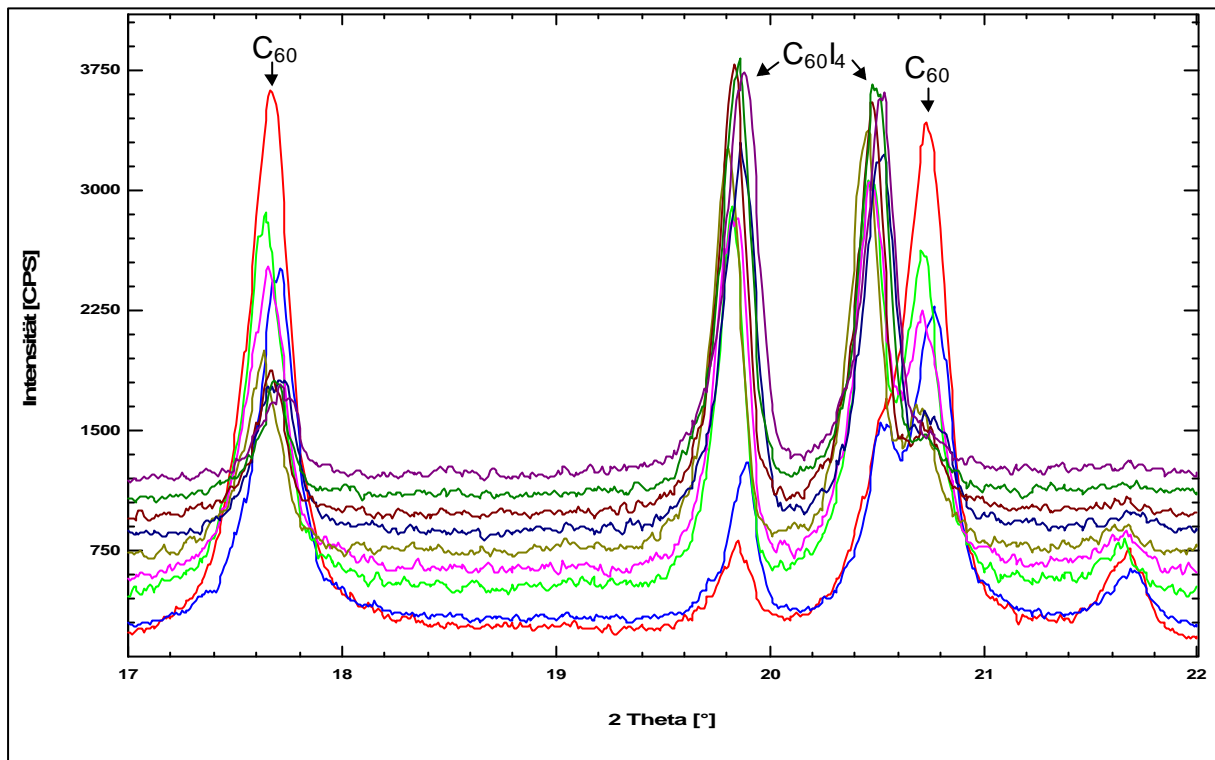


Abb. 7.10: Ausschnitt aus der Abbildung 7.9. Unten: Reaktionsbeginn, Oben: Reaktionsende.

Es treten also keine anderen Zwischenprodukte hinsichtlich Stöchiometrie und Gitter auf. Die Besetzung der Lücken in der Elementarzelle erfolgt vollständig mit 4 Iod-Atomen schon am Anfang der Reaktion. Eine Teilbesetzung bzw. statistische Verteilung auf alle Lücken des Fulleren-Gitters würde sich zunächst auf die Intensitäten vorhandener Reflexe auswirken, bevor Reflexe eines vollkommen neuen Gitters gebildet werden. In der Abbildung 7.11 wird das Fortschreiten der Iod-Einlagerung schematisch dargestellt. In einem Kristallit wird zunächst die Oberfläche mit Iod belegt (1 in Abb. 7.11), dann wandert das Iod in die äußeren Schichten ein und bildet die Verbindung der stöchiometrischer Zusammensetzung $C_{60}I_4$ (Abb. 7.11 ,2-6). In jedem Schritt wandert das Iod weiter in das Innere des Kristalls ein, während von außen neues Iod nachrückt.

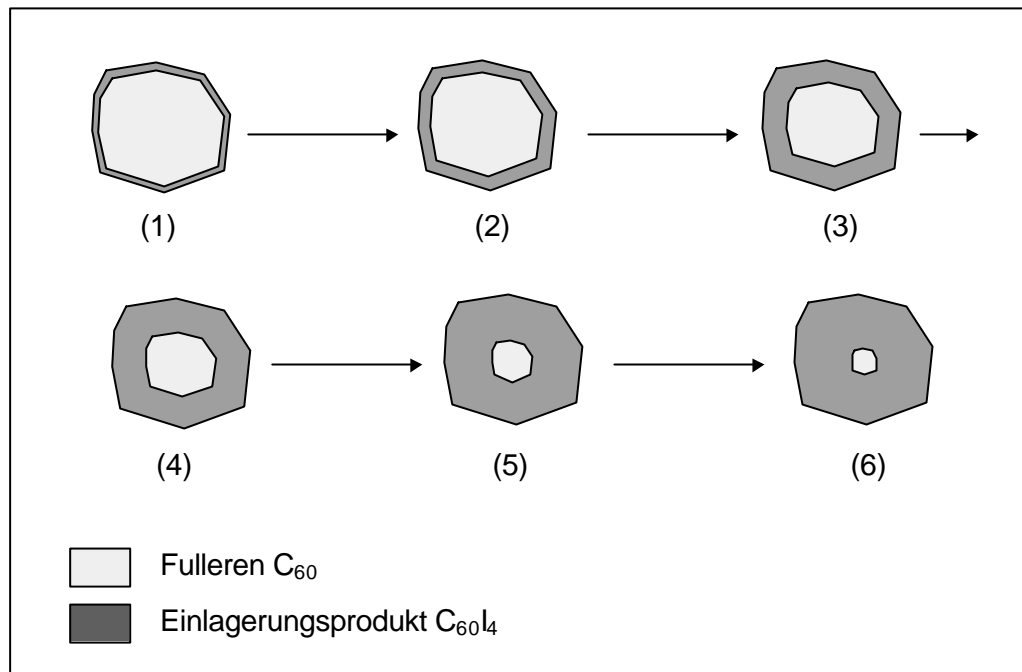


Abb. 7.11: Schematische Darstellung des Anwachsens vom hexagonalen Gitter.

Diese Annahme ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit größer werdender Gesamt-Oberfläche, d. h. kleiner werdender Kristallgröße bei gleicher Einwaage, anwächst.

7.3 Struktur der Verbindungen

7.3.1 Struktur der $C_{60}I_4$ -Einlagerungsverbindung

Die ersten Versuche zur Strukturaufklärung der Verbindung $C_{60}I_4$ mittels der Rietveld-Verfeinerungs-Methode wurde von Q. ZHU. et al. [ZCF92] durchgeführt. Sie arbeiteten mit einem hexagonalen Modell mit der Raumgruppe $P\bar{3}$, die aus den Koordinaten von 10 C-Atomen durch Symmetrieoperationen die Positionen der 50 restlichen C-Atome berechnet. Bei der Rietveld-Verfeinerung wurden die Positionen der Kohlenstoffatome festgelegt und die Koordinaten von drei Iod-Atomen und deren Besetzungszahl verfeinert, bis die beste Übereinstimmung erreicht wurde. Auch hier wird die Zahl der Iod-Positionen durch Symmetrieoperationen von 3 auf 18 Positionen erhöht, die nur teilweise mit Iod besetzt sind und im Mittel eine Summe von 3,83 Iod-Atome ergeben (Abb. 7.12). Dies hat zwar eine bessere Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Daten zur Folge, ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit für die eigentlichen vier Iod-Positionen verbunden.

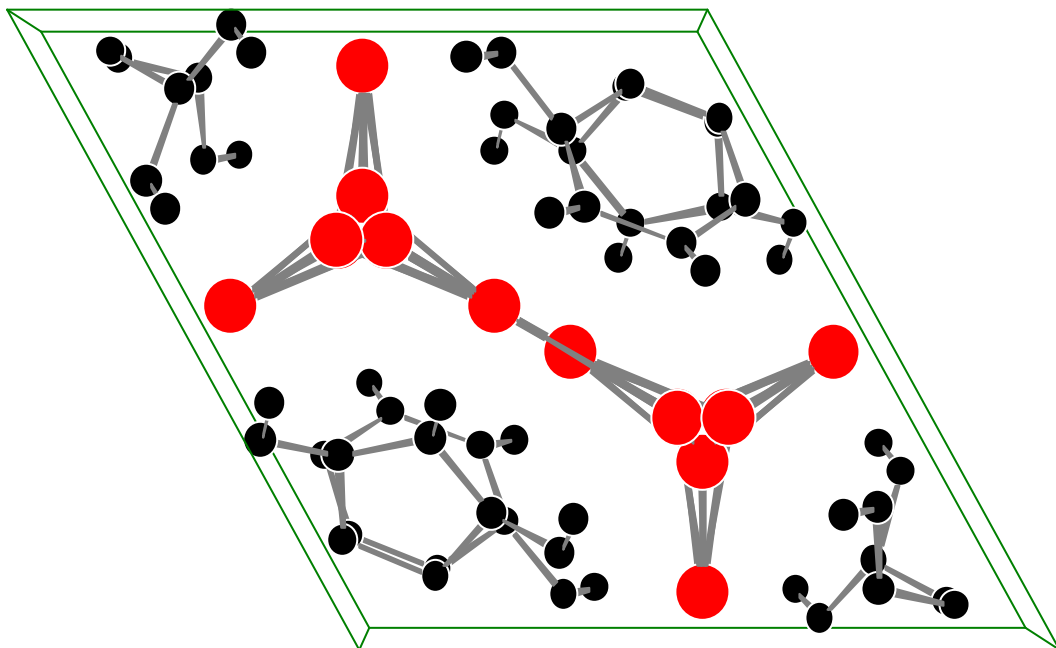


Abb. 7.12: Elementarzelle der Verbindung $C_{60}I_4$ mit der Raumgruppe $P\bar{3}$ (nach ZHU).

Abbildung 7.13 zeigt das Ergebnis unserer Rietveld-Verfeinerung für das hexagonale Modell mit der Raumgruppe $P\bar{3}$.

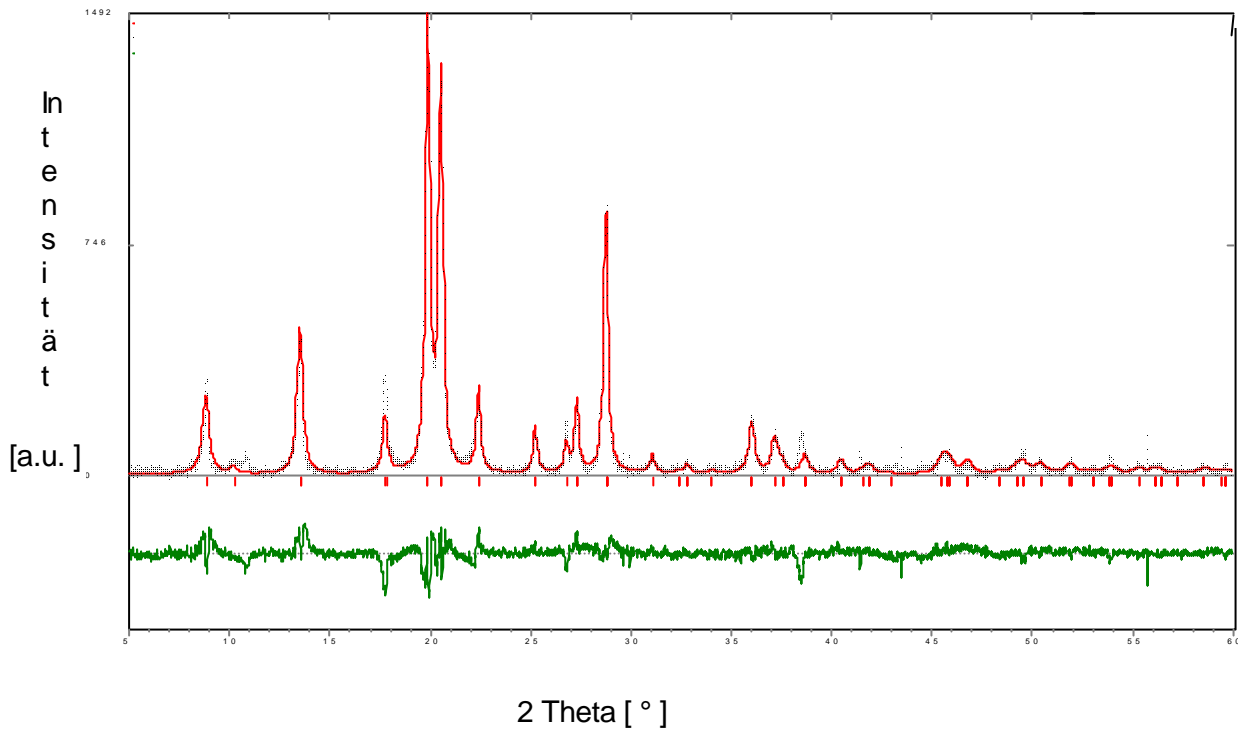


Abb. 7.13 : Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit der Raumgruppe $P\bar{3}$ mit Differenz der gemessenen (••) und gefitteten Intensitäten (—) im unteren Teil.

Aus unseren Untersuchungen an nicht vollständig eingelagerten Proben geht jedoch hervor, dass bei der Einlagerungsreaktion von Anfang an die Verbindung $C_{60}I_4$ gebildet wird. Die Stöchiometrie $C_{60}I_{3,83}$ kommt allein deshalb zustande, weil im Kern der Kristallite noch unverändertes reines C_{60} vorhanden ist, das sich auch durch die Restintensität bei $10,8^\circ$ bemerkbar macht.

Um die hohe Symmetrievorgabe der Raumgruppe $P\bar{3}$ zu vermeiden, wurde das hexagonale Gitter in das trikline System mit der Raumgruppe $P1$ übertragen. Die Koordinaten aller 60 Kohlenstoffatome mit einem mittleren C-C-Abstand von 141,5 pm wurden neu berechnet. Für den Fit wurden die Gitterkonstanten a und b gleich gehalten, und die Winkel $\alpha = \beta$ mit 90° und $\gamma = 120^\circ$ festgelegt. Tabelle 7.2 zeigt die Kohlenstoff-Koordinaten für ein hexagonales Gitter mit $a = b = 997$ pm und $c = 998$ pm.

Tabelle 7.2 : Relative Kohlenstoff-Koordinaten des hexagonalen Gitters für die Raumgruppe P1.

	x	y	z		x	y	z	
C1	0,041	0,082	0,344		C31	0,3672	0,1327	0,8583
C2	0,041	0,082	0,656		C32	0,2345	0,8673	0,1417
C3	0,959	0,918	0,344		C33	0,7655	0,1327	0,8583
C4	0,959	0,918	0,656		C34	0,6328	0,8673	0,1417
C5	0,2701	0,3981	0		C35	0,2345	0,8673	0,8583
C6	0,872	0,6019	0		C36	0,6328	0,8673	0,8583
C7	0,128	0,3981	0		C37	0,2708	0,082	0,2564
C8	0,7299	0,6019	0		C38	0,2708	0,082	0,7436
C9	0,3447	1	0,0709		C39	0,1888	0,918	0,2564
C10	0,6553	1	0,0709		C40	0,8112	0,082	0,2564
C11	0,3447	0	0,9291		C41	0,1888	0,918	0,7436
C12	0,6553	0	0,9291		C42	0,8112	0,082	0,7436
C13	0,1969	0,164	0,3002		C43	0,7292	0,918	0,2564
C14	0,1969	0,164	0,6998		C44	0,7292	0,918	0,7436
C15	0,0329	0,836	0,3002		C45	0,2194	0,2967	0,2293
C16	0,9671	0,164	0,3002		C46	0,9227	0,7033	0,2293
C17	0,0329	0,836	0,6998		C47	0,0773	0,2967	0,2293
C18	0,9671	0,164	0,6998		C48	0,2194	0,2967	0,7707
C19	0,8031	0,836	0,3002		C49	0,7806	0,7033	0,2293
C20	0,8031	0,836	0,6998		C50	0,9227	0,7033	0,7707
C21	0,3157	0,3474	0,1147		C51	0,0773	0,2967	0,7707
C22	0,9683	0,6526	0,1147		C52	0,7806	0,7033	0,7707
C23	0,0317	0,3474	0,1147		C53	0,3896	0,2654	0,0709
C24	0,3157	0,3474	0,8853		C54	0,8757	0,2654	0,0709
C25	0,6843	0,6526	0,1147		C55	0,3896	0,2654	0,9291
C26	0,9683	0,6526	0,8853		C56	0,1243	0,7346	0,0709
C27	0,0317	0,3474	0,8853		C57	0,8757	0,2654	0,9291
C28	0,6843	0,6526	0,8853		C58	0,6104	0,7346	0,0709
C29	0,3672	0,1327	0,1417		C59	0,1243	0,7346	0,9291
C30	0,7655	0,1327	0,1417		C60	0,6104	0,7346	0,9291

Nun konnten mit Hilfe des Rietveld-Verfeinerungsprogramms die relativen Koordinaten von vier Iod-Atome bestimmt werden. Wie aus röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen bekannt wurde (im nächsten Kapitel näher besprochen), bleibt der Abstand zwischen zwei Iod-Atome in eingelagerter Form mit 272 pm unverändert. Es sind folgende relative Koordinaten für Iod bestimmt worden:

Tabelle 7.3 : Relative Atom-Koordinaten von Iod im hexagonalen Gitter des $C_{60}I_4$.

	x	y	z
I1	0,594	0,315	0,502
I2	0,908	0,487	0,478
I3	0,471	0,922	0,516
I4	0,338	0,608	0,514

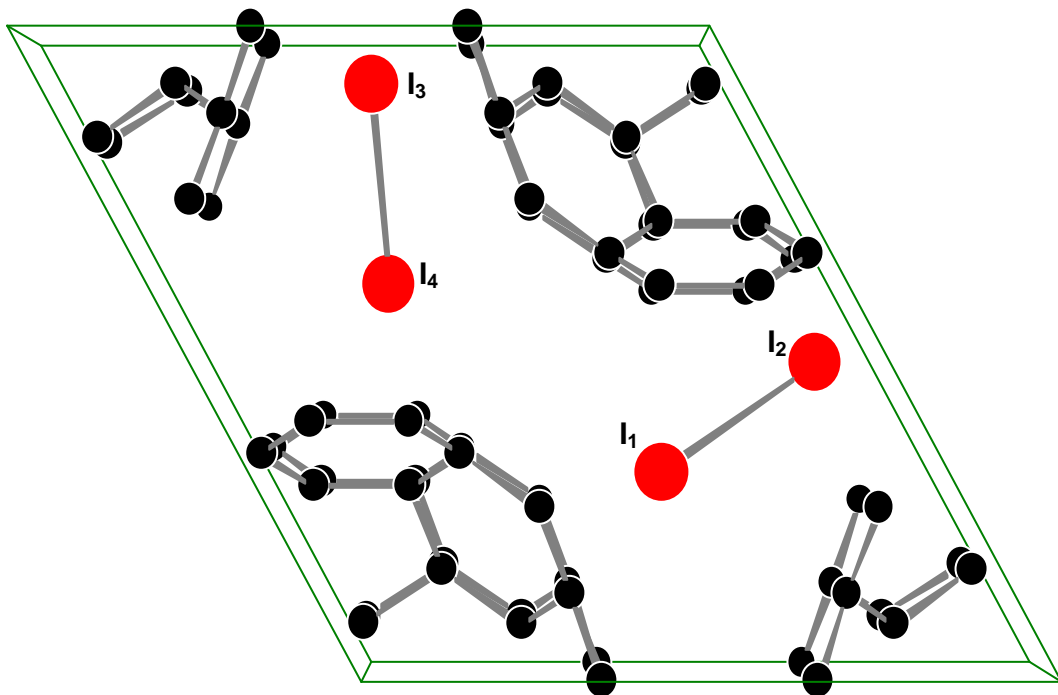


Abb. 7.14: Hexagonale Struktur von $C_{60}I_4$ mit Blick parallel zur c-Achse.

Die intramolekularen Abstände sind (Abb. 7.15):

$$l_1 - l_4 = 474 \text{ pm}$$

$$l_1 - l_3 = 347 \text{ pm}$$

$$l_2 - l_4 = 384 \text{ pm}$$

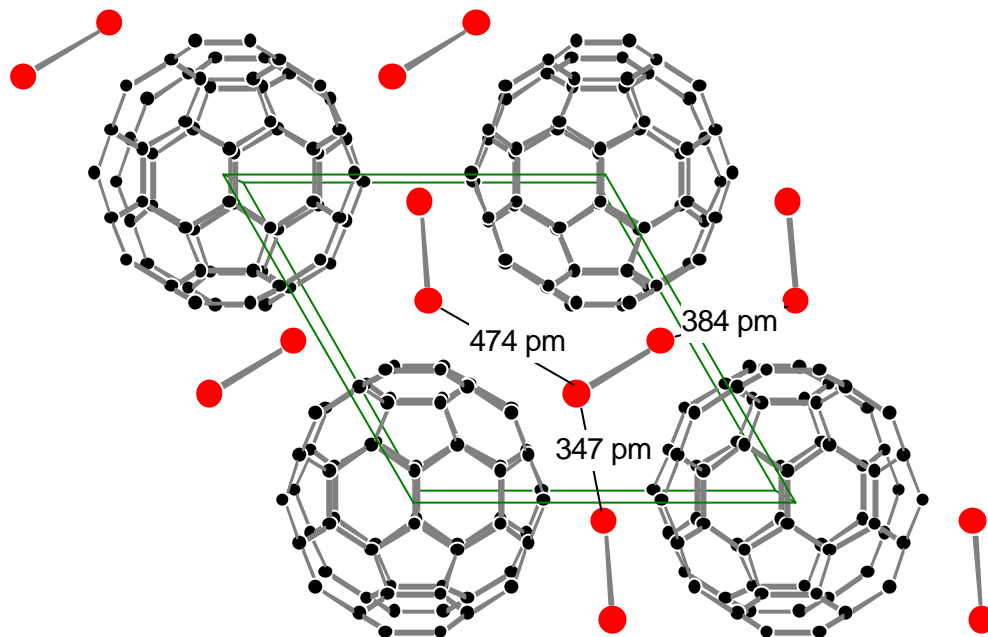


Abb. 7.15: Darstellung der C₆₀I₄-Struktur mit den intramolekulare Abstände für Iod.

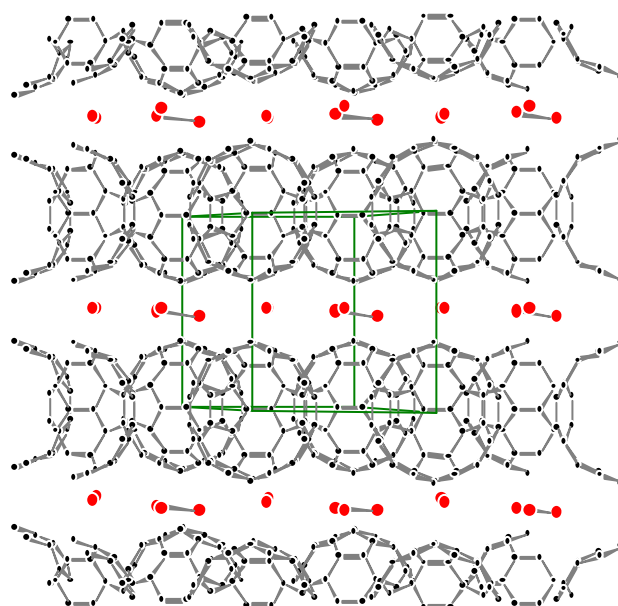


Abb. 7.16: Hexagonale Struktur von C₆₀I₄ mit Blick senkrecht zur c-Achse.

In der Abbildung 7.16 wird die Ähnlichkeit der $C_{60}I_4$ -Verbindung mit einer Graphit-Einlagerungsverbindung deutlich. Hier befinden sich die Iod-Moleküle in der Schicht zwischen den $\{001\}$ -Schichten von C_{60} ähnlich einer ersten Stufe in einer Graphit-Intercalationsverbindung.

In der Abbildung 7.17 ist das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung für ein triklinen Modell mit der P1-Symmetrie dargestellt. Folgende Parameter sind ebenfalls aus der Verfeinerung zu entnehmen :

$$a = b = 996 \text{ pm}$$

$$c = 997 \text{ ppm}$$

$$\text{Debye-Waller-Faktor: } \quad B \text{ für Kohlenstoff} = 3$$

$$B \text{ für Iod} = 21$$

$$S = 4,31 \text{ (Gütekriterium)}$$

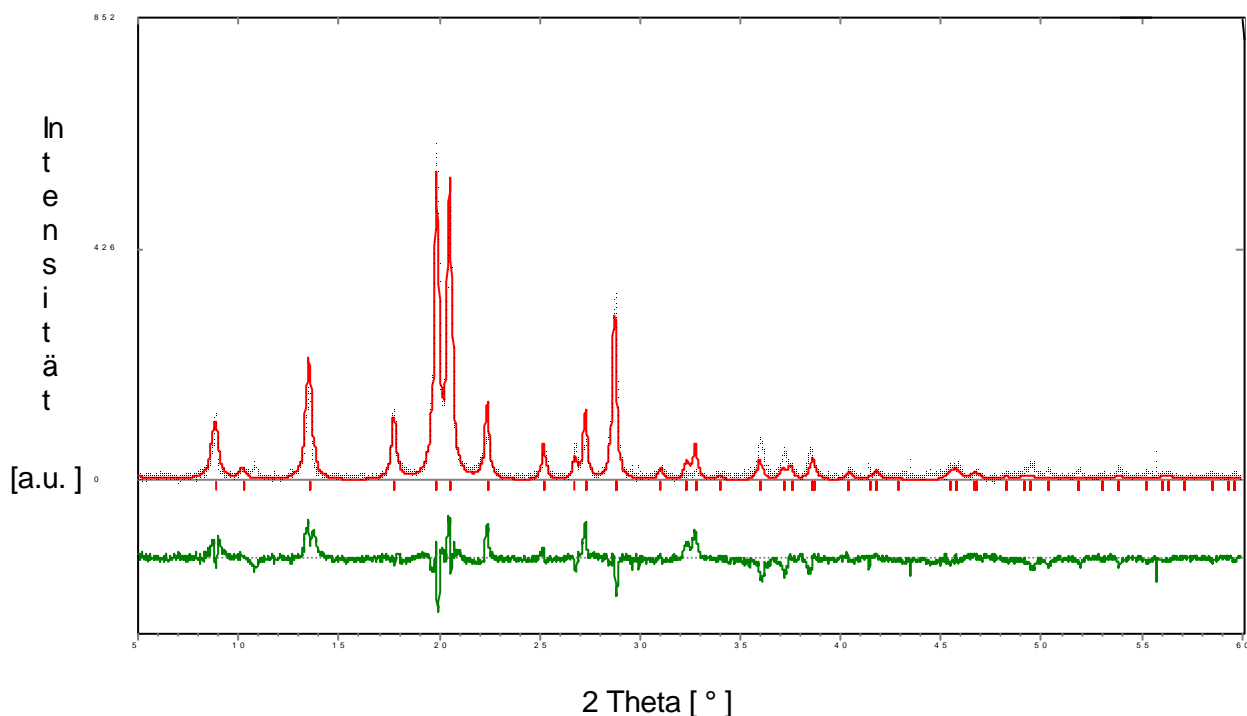


Abb. 7.17: Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit der Raumgruppe P1 mit Differenz der gemessenen (---) und gefitteten Intensitäten (—) im unteren Teil.

Der hohe berechnete Debye-Waller-Faktor von 21 für Iod deutet darauf hin, dass sich die Ladung in den Lücken auf einen größeren Bereich ausdehnen muß, damit sich das gerechnete Diagramm dem experimentellen besser anpasst. Aus diesem Grund wurde

eine zweite Verfeinerung durchgeführt. Nun wurden die Lücken mit je zwei Iod-Molekülen belegt, allerdings mit der Besetzungszahl 0,5, mit der sich wieder die Summenformel $C_{60}I_4$ ergibt (Abb. 7.18).

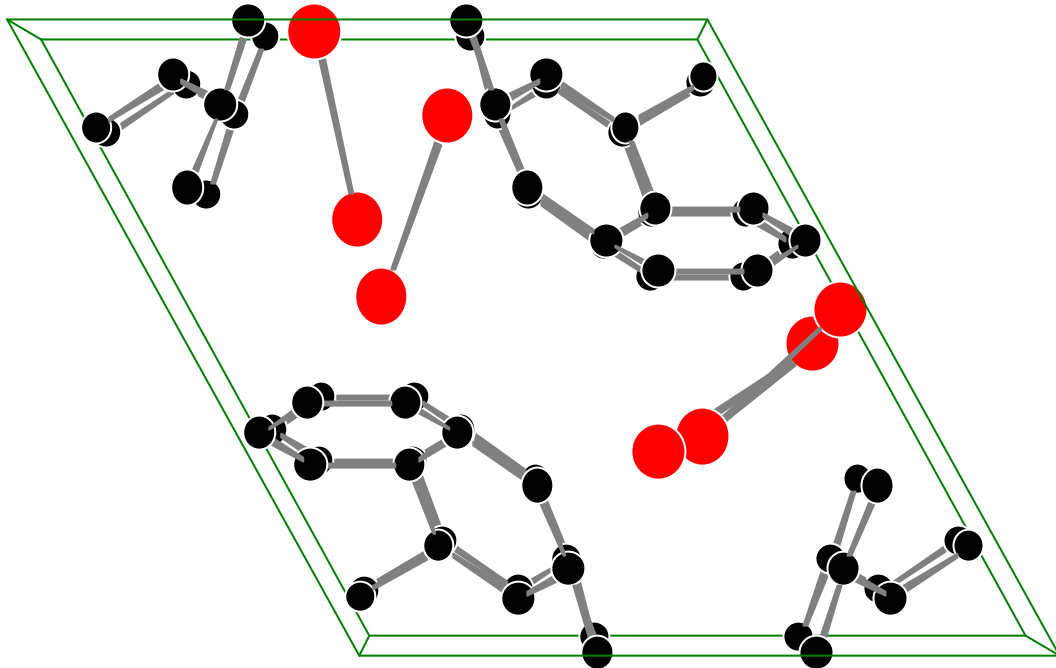


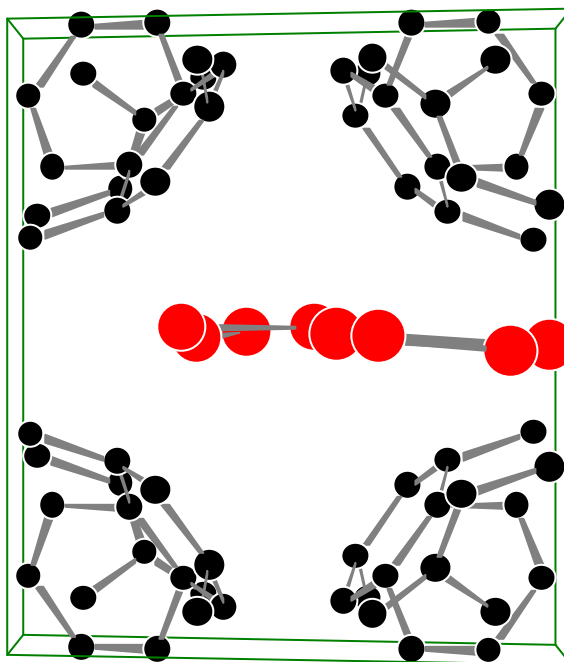
Abb. 7.18: Hexagonale Struktur von $C_{60}I_4$ mit vier Iod-Molekülen.

Tabelle 7.4 zeigt die relativen Koordinaten der Iod-Atome. Auch hier liegen die Iod-Moleküle in einer Schicht zwischen den $\{001\}$ -Schichten des Fullerenes C_{60} (Abb. 7.19). Der Debye-Waller-Faktor für Iod beträgt nun 14, und das Gütekriterium S ist auf 3,79 reduziert worden. Es ist anzunehmen, dass durch Belegung weiterer Plätze mit partiellen Iod-Atomen noch bessere Anpassungen erreicht werden können. Die Iod-Moleküle sind also nicht an definierten Stellen in der Lücke fest verankert, sondern sind zumindest auf zwei Bereiche verteilt.

Tabelle 7.4 : Relative Atom-Koordinaten von Iod im hexagonalen Gitter des $C_{60}I_4$.

	x	y	z
I1	0,6112	0,309	0,533
I2	0,925	0,481	0,509
I3	0,569	0,835	0,538
I4	0,322	0,541	0,536
I5	0,64	0,334	0,441
I6	0,948	0,542	0,427
I7	0,447	0,992	0,51
I8	0,357	0,685	0,502

Abbildung 7.20 zeigt das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit vier Iod-Atome verteilt auf acht Plätze in der Elementarzelle der Verbindung $C_{60}I_4$.

Abb. 7.19: Hexagonale Struktur von $C_{60}I_4$ mit Blick senkrecht zur c-Achse.

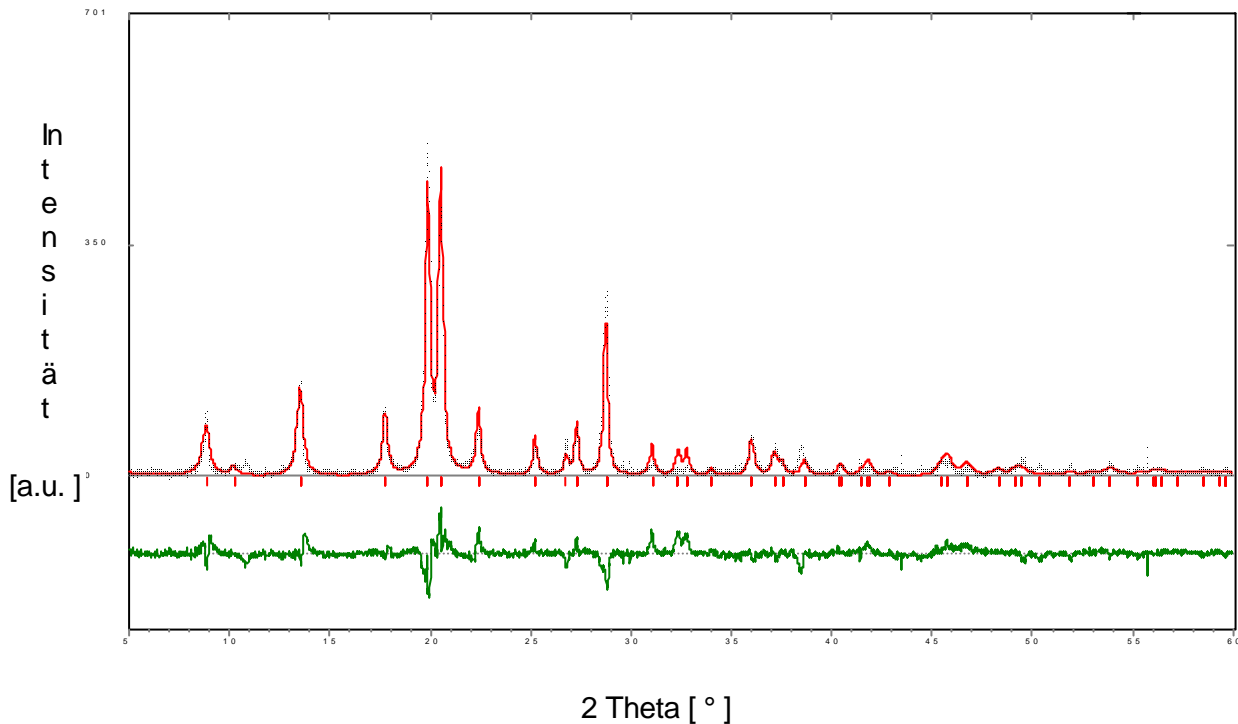


Abb. 7.20: Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit vier Iod-Atomen auf acht Plätze in der Elementar-Zelle. Differenz der gemessenen (···) und gefitteten Intensitäten(—) im unteren Teil.

7.3.2 Struktur der Fulleren-Iod-Verbindung aus der Reaktion bei 22 °C

Das Reaktionsprodukt der Einlagerung bei 22 °C unterscheidet sich von den übrigen Reaktionsprodukten. Verglichen mit den Diagrammen der übrigen Reaktionsprodukte enthält dessen Röntgendiagramm weniger Reflexe und eine hohe Untergrundintensität. Das Gesamtbild entspricht jedoch dem Erhalt des hexagonalen Gitters mit Abweichungen in der Lage und Intensität einiger Reflexe. Der hohe Untergrund und schlecht ausgebildete Reflexe erschweren die Durchführung der Rietveld-Verfeinerung. Es ist aber zu erkennen, dass das ganze System mit weniger Ordnung verbunden ist, was sich in Anzahl der mit Iod belegbaren Stellen ausdrückt.

Ausgehend von einem hexagonalen Modell mit der Raumgruppe P1 und acht Iod-Positionen ergab die Rietveld-Verfeinerung (Abb. 7.21) folgende Ergebnisse:

Zellkonstanten $a = b = 1013$ pm und $c = 995$ pm

Debye-Waller-Faktor: B für Kohlenstoff = 1

B für Iod = 3

$S = 5,2$ (Gütekriterium)

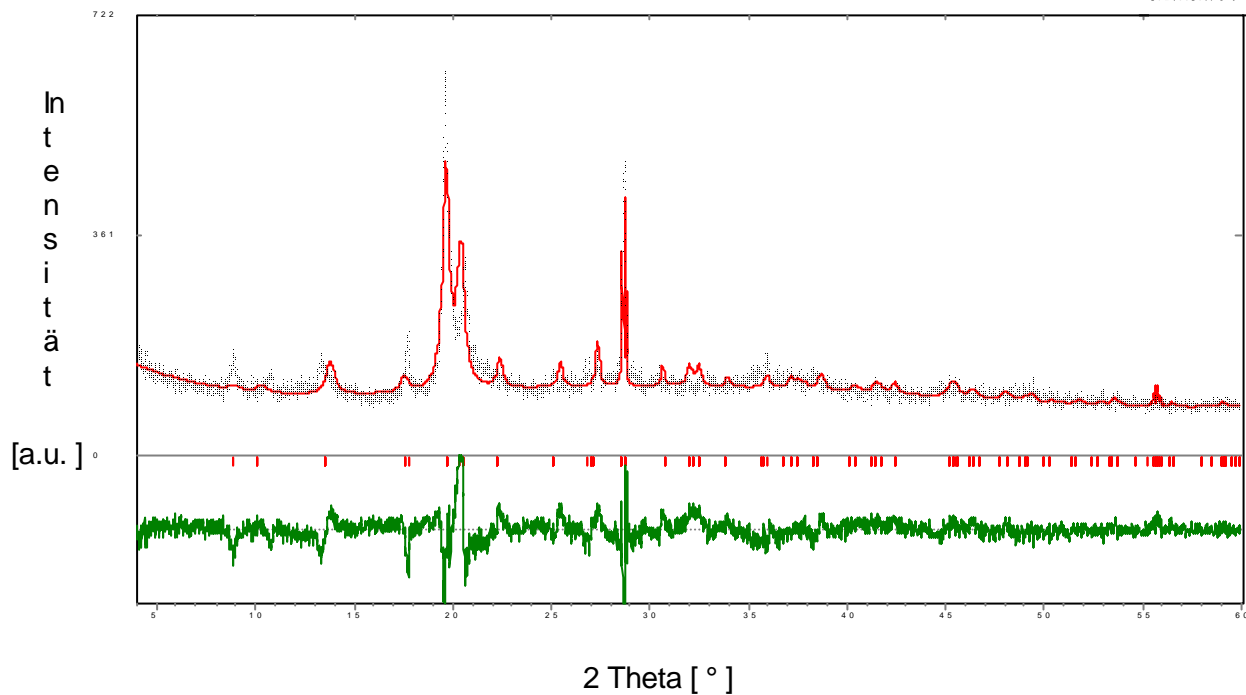


Abb. 7.21: Gemessenes Röntgendiagramm (····) des Produktes bei 22 °C mit dem gerechneten (—) Profil und deren Differenz im unteren Teil.

Tabelle 7.5 zeigt die relativen Koordinaten für acht Iod-Atome mit dem Besetzungsfaktor 0,5, womit sich ebenso eine Summenformel von $C_{60}I_4$ ergibt.

Tabelle 7.5: Relative Koordinaten von Iod in der $C_{60}I_4$ -Zelle des Reaktionsproduktes bei 22 °C.

	x	y	z
I1	0,6113	0,305	0,4707
I2	0,9219	0,4398	0,4917
I3	0,4409	0,7852	0,4888
I4	0,2703	0,5465	0,6571
I5	0,4571	0,2402	0,5672
I6	0,7514	0,4022	0,4782
I7	0,2643	0,5832	0,4306
I8	0,4751	0,7704	0,6144

Abbildung 7.22 zeigt die Elementar-Zelle mit den Iod-Molekülen. In der nächsten Abbildung (Abb. 7.23) ist deutlich erkennbar, dass nun die Iod-Moleküle aus der Ebene herausragen, was eventuell die Ursache der relativ großen Unordnung sein kann.

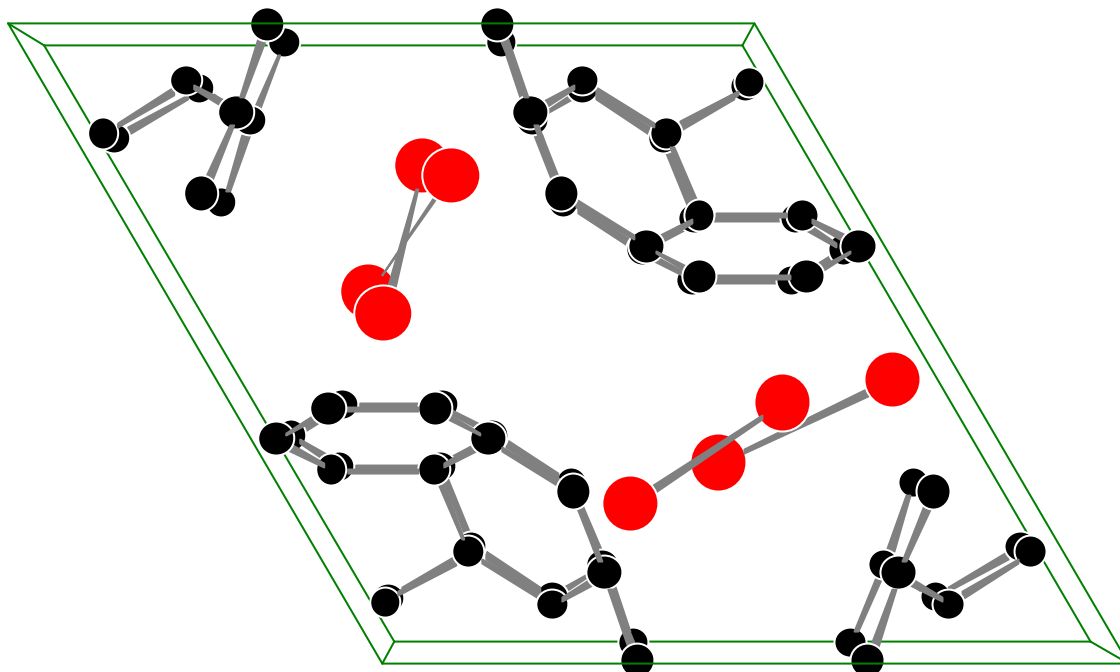


Abb. 7.22: Die Elementar-Zelle des Produktes bei 22 °C mit Blick parallel zur c-Achse.

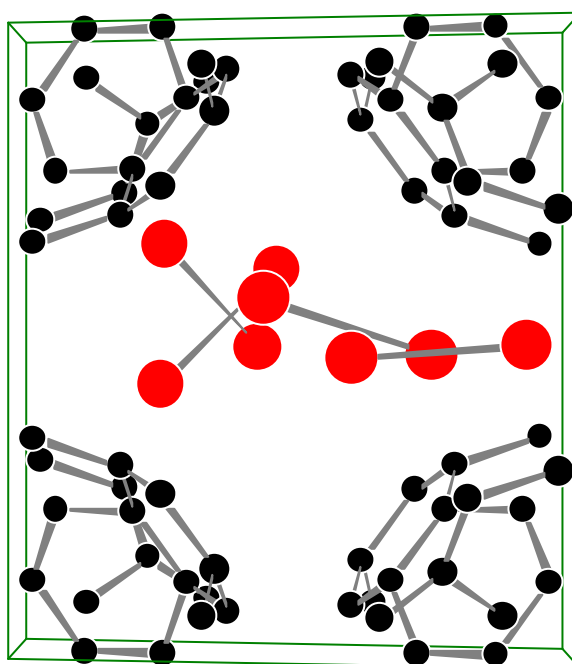


Abb. 7.23: Die Elementar-Zelle des Produktes bei 22 °C mit Blick senkrecht zur c-Achse.

7.3.3 Gitter des Reaktionsproduktes von Fulleren C₆₀ und Diethylether

Für die Verbindung von Diethylether mit Fulleren C₆₀ (Beugungsdiagramm Abb. 7.1 S 49) konnte ein monoklines Gitter mit nachstehenden Parameter angefitet werden.

$$a = b = 1602 \text{ pm}$$

$$c = 982 \text{ pm}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 120^\circ$$

Tabelle 7.6: Die gemessen und gerechneten 2 Theta-Werte mit dazugehörigen millerschen Indizes für ein monoklines Gitter.

Reflex-Nr.	h,k,l	2Theta		relative Intensität
		gemessen	gerechnet	
1	0,1,0	5,57	5,51	10,6
2	1,0,1	9,15	9,08	40,9
3	0,0,1	10,33	10,39	54,2
4	0,2,0	11,13	11,04	21,5
5	0,1,1	11,86	11,77	7,9
6	2,0,0	12,69	12,74	5,3
7	0,2,1	15,03	15,18	5,0
8	0,3,0	16,53	16,58	14,1
9	3,1,1	17,54	17,51	40,7
10	1,0,2	18,67	18,51	100
11	3,1,0	19,85	19,96	51,5
12	2,3,1	20,41	20,37	87,7
13	3,1,2	20,83	20,83	48,2
14	2,2,2	21,35	21,34	44,5
15	4,0,1	22,49	22,30	7,4
16	4,1,2	24,22	24,28	7,0
17	3,0,3	27,49	27,46	14,9
18	4,2,0	28,03	28,01	24,9
19	1,5,1	29,26	29,32	14,6
20	0,0,3	31,36	31,54	17,1
21	5,1,3	32,37	32,39	10,8
22	5,3,1	33,09	33,05	7,8
23	3,4,3	35,57	35,57	5,2

7.3.4 Gitter des Reaktionsproduktes zwischen Fulleren C₆₀ und Tetrachlormethan bzw. Trichlormethan

Die Beugungsdiagramme der Verbindungen C₆₀-CCl₄ (Abb. 7.2 S 50) und C₆₀-CHCl₃ (Abb. 7.4 S 51) ähneln sehr dem von C₆₀I₄, was auf eine hexagonale Struktur schließen lässt. Die Ergebnisse der Fits werden nachfolgend tabellarisch dargestellt.

Fulleren C₆₀ mit Tetrachlormethan

Gitter : hexagonal

a = b = 1016 pm

c = 1070 pm

$\alpha = \beta = 90^\circ$

$\gamma = 120^\circ$

Tabelle 7.7: Die gemessen und gerechneten 2 Theta-Werte mit dazugehörigen millerschen Indizes für das hexagonale Gitter der Verbindung C₆₀-CCl₄.

Reflex-Nr.	h,k,l	2Theta		relative Intensität
		gemessen	gerechnet	
1	0,0,1	8,22	8,26	4,6
2	1,0,0	10,07	10,05	6,3
3	1,0,1	12,98	13,03	11,4
4	1,1,0	17,46	17,46	3,0
5	1,1,1	19,31	19,34	100
6	2,0,0	20,17	20,19	17,7
7	2,0,1	21,81	21,85	6,6
8	2,1,0	26,86	26,81	3,6
9	2,1,1	28,11	28,10	6,7
10	3,0,0	30,51	30,48	9,6
11	3,0,1	31,64	31,64	9,6

Fulleren C₆₀ mit Trichlormethan

Gitter : hexagonal

a = b = 1016 pm

c = 1009 pm

 $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ **Tabelle 7.8: Die gemessen und gerechneten 2 Theta-Werte mit dazugehörigen millerschen Indizes für das hexagonale Gitter der Verbindung C₆₀-CHCl₃.**

Reflex-Nr.	h,k,l	2Theta		relative Intensität
		gemessen	gerechnet	
1	0,0,1	8.70	8.76	11.2
2	1,0,0	10.06	10.05	18.8
3	1,0,1	13.28	13.35	6.6
4	0,0,2	17.54	17.58	15.7
5	1,1,1	19.53	19.57	100
6	2,0,1	21.98	22.04	17.5
7	2,0,2	26.94	26.89	10.0
8	2,1,1	28.30	28.26	30.2
9	3,0,0	30.54	30.48	8.3
10	3,0,1	31.83	31.78	17.4
11	2,1,2	32.28	32.24	9.8
12	3,0,2	35.45	35.41	6.2

7.4 Kinetik der Einlagerungsreaktion

7.4.1 Theoretische Überlegungen zur Kinetik der Reaktion

Bei der Bildung von $C_{60}I_4$ findet ein Materialtransport in der kristallinen Phase, C_{60} statt. Ähnlich der Oxidation von Metallen ist diese Reaktion den Festkörperreaktionen zuzuordnen. Chemische Reaktionen zwischen festen kristallinen Stoffen sind im allgemeinen exotherm, da die Entropieänderungen der kristallinen Phase relativ gering sind [S71]. Im Jahre 1919 beschrieb G. TAMMANN [T20] in Anlaufversuchen von Silber in Iodatmosphäre ein parabolisches Zeitgesetz für die Anlaufschichtdicke. Drei Jahre später kamen PILLING und BEDWORTH [PB23], auf Grund der Gewichtszunahme von Kupfer und anderen Metallen bei der Oxidation in Luft, ebenfalls zu einem parabolischen Zeitgesetz für die Metalloxidation.

Nach diesem Zeitgesetz finden nach den anfänglichen Keimbildungs- und Wachstumsreaktionen Transportvorgänge von Reaktionspartnern über Phasengrenzen hinweg und durch das Reaktionsprodukt statt. Für den Anlauf von Silber, Kupfer und Blei in iodhaltiger Luft konnte gezeigt werden [T20], dass sich die Schichtdicke y des Reaktionsproduktes bei unveränderlicher Iod-Konzentration mit der Zeit nach dem Gesetz

$$y^2 = 2 k \cdot t$$

ändert. k ist die Tammansche Konstante, die durch das Produkt des Konzentrationsgefälles von Iod in der Schicht des Reaktionsproduktes und des entsprechenden Diffusionskoeffizienten bestimmt wird.

Für die Änderung der Produktschichtdicke folgt aus dem Tammanschen Gesetz:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{2k} \cdot t^{-\frac{1}{2}}$$

$$dy = \left(\frac{1}{2} \sqrt{2k} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \right) \cdot dt$$

Während dieses Gesetz das Anwachsen einer ebenen, ausgedehnten Schicht beschreibt, muß bei der Einlagerung in Fulleren-Kristallite berücksichtigt werden, dass nun das Volumen des Reaktionsproduktes beschrieben werden soll. Für den Volumenzuwachs erhält man die folgende Gleichung:

$$dV = A \cdot dy$$

A ist die kugelförmig angenäherte Oberfläche des reinen Fulleren, deren Radius ($r = R - y$) im Laufe der Reaktion mit immer größer werdender Produktschichtdicke $y = \sqrt{2k} \sqrt{t}$ kleiner wird (Abb. 7.24).

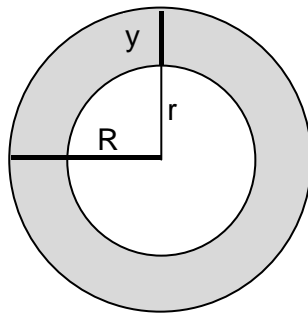


Abb. 7.24: Schematische Darstellung eines Kristallites mit einer Produktschicht der Dicke y .

Für A gilt also:

$$A = 4\pi (R-y)^2$$

Durch das Einsetzen der entsprechenden Werte in die obere Gleichung ergibt sich:

$$dV = 4\pi(R-y)^2 \cdot dy = 4\pi(R-y)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\sqrt{2k} \cdot t^{-\frac{1}{2}}\right) \cdot dt$$

Nach Integration in den Grenzen $t=0$ bis t erhält man das nach der Zeit t belegte Volumen:

$$V = 4\pi R^2 \sqrt{2k} \cdot t^{\frac{1}{2}} - 8\pi Rkt + \frac{8}{3}\pi k \sqrt{2k} \cdot t^{\frac{3}{2}}$$

Der Bezug auf das Gesamtvolumen des Kristallits

$$V_E = \frac{4}{3} \pi R^3$$

liefert gleichzeitig den Ausdruck für die relative Massenaufnahme, also unsere Meßgröße (hier in Prozent):

$$\frac{n}{n_E} = 100 \left(\frac{3\sqrt{2k}}{R} t^{\frac{1}{2}} - \frac{6k}{R^2} t + \frac{2k\sqrt{2k}}{R^3} t^{\frac{3}{2}} \right)$$

Mit dieser Funktion wird nun versucht, die experimentellen Reaktionsverläufe anzufitten (Abb. 7.25).

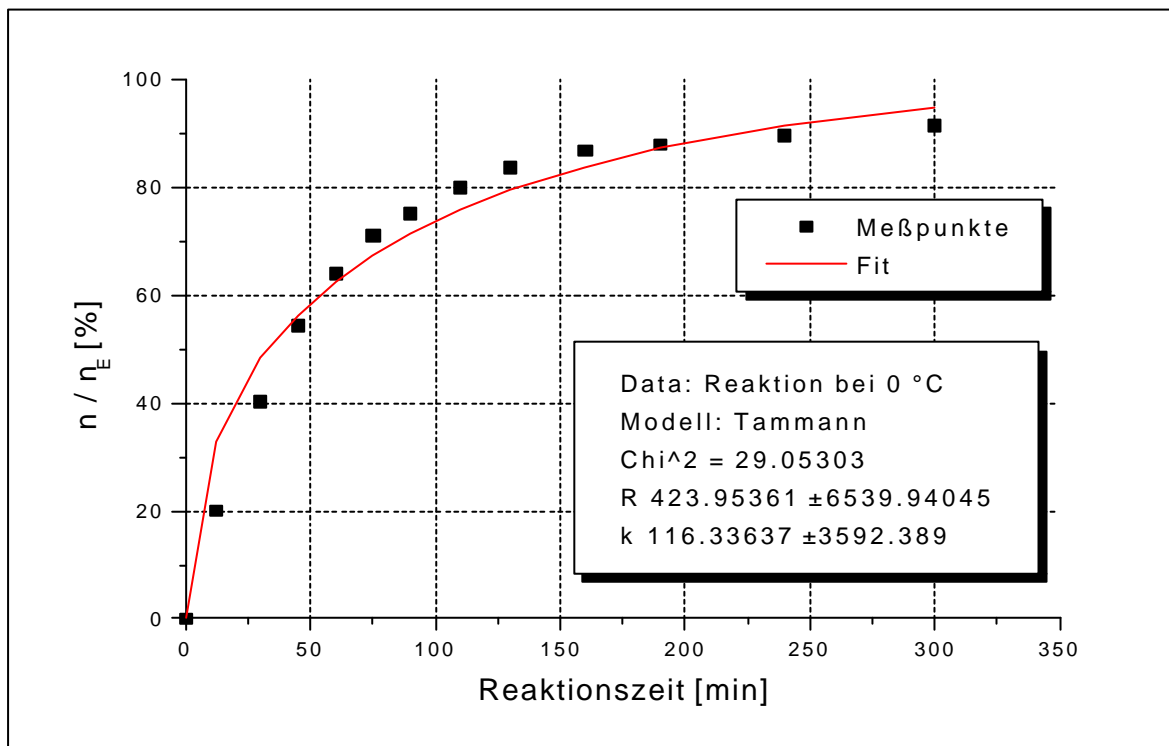


Abb. 7.25: Darstellung der Meßreihe bei 0 °C und der Anpassungskurve nach Tammann.

Die schlechte Anpassung der Kurve an die experimentellen Meßpunkte zeugt davon, dass der Reaktionsmechanismus ein anderer sein muß als das Modell nach Tammann.

Ein wahrscheinlicher Grund dafür kann in der unterschiedlichen Größe der Lücken von Metallen und Fulleren liegen. Im Fulleren-Gitter sind die Lücken extrem groß, und außerdem enthält das hexagonale Gitter Kanäle, die parallel zur c-Achse verlaufen. Für so

einen Fall ist es möglich, dass bei genügend schneller Durchtrittsreaktion und genügend schneller Diffusion im Reaktionsprodukt allein das Angebot adsorbierter Moleküle die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

$$y = k \cdot c_{\text{ads.}}$$

Aus Erfahrungen für die Intercalationsreaktionen von Graphit aus der Gasphase ist bekannt, dass der eigentlichen Einlagerung ein Keimbildung-Schritt vorgelagert ist [MS78, MM79, MS82]. In Anwesenheit von Chlor bedeckt das Metallchlorid die Oberfläche des Graphits, um dann mit Chlor in einer Oberflächenreaktion die Keimbildung zu starten [S97]. In diesem Schritt wird der Abstand zwischen den Graphitschichten aufgeweitet, was einer hohen Aktivierungsenergie bedarf und deshalb der geschwindigkeitbestimmende Schritt ist.

Im Gegensatz zu den Oxidationsverbindungen der Metalle ist die Bindung zwischen dem Graphit und der Gastverbindung schwach. Die eigentliche Reaktion nach der Keimbildung findet an den Rändern statt, und die Gastverbindung wächst von Außen in das Innere der Zwischenräume des Graphits. Eine solche Reaktion an der Oberfläche läuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ab, weil der Reaktionspartner die Produktschicht nicht zu durchdringen braucht und die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration der adsorbierten Stoffe abhängt.

METZ und SIEMSGLÜSS fanden für die Einlagerung von FeCl_3 in Graphit [MS77] eine gute Übereinstimmung des Reaktionsverlaufs in der Anfangsphase mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Im weiteren Verlauf ist jedoch eine Verlangsamung der Reaktion zu beobachten, die einerseits auf sterische Ursachen, andererseits auf kleinere Mobilität der gebildeten FeCl_3 -Schicht zurückgeführt wurde.

7.4.2 Bestimmung der Reaktionsordnung der Einlagerung von Iod in das Fulleren-Gitter

Bei der Einlagerung von Iod in die Lücken des Fulleren-Gitters kann die Anzahl der Lücken als ein Maß für die Konzentration des Ausgangsstoffes Fulleren angenommen werden.

In das Geschwindigkeitsgesetz geht nur die zeitliche Abnahme der Lücken ein, da die Iodkonzentration konstant gehalten wird. Wird eine Lücke gleich mit zwei Iod-Molekülen belegt, so verläuft die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und kann folgend aufgestellt werden:

$$-\frac{dP}{dt} = kP$$

Nach Integration erhält man:

$$\int_{P=N_0}^P \frac{dP}{P} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{P}{N_0} = -kt$$

$$\frac{P}{N_0} = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = e^{-kt}$$

$$\frac{N}{N_0} = \frac{n}{n_E} = 1 - e^{-kt}$$

$$\ln\left(1 - \frac{n}{n_E}\right) = -k \cdot t$$

mit P = Anzahl der freien Lücken zur Zeit t ($P = N_0 - N$)

N_0 = Anzahl der freien Lücken am Anfang der Reaktion

N = Anzahl der belegten Lücken zu Zeit t

n = Stoffmenge des Iod-Verbrauches zur Zeit t

n_E = Stoffmenge von Iod zur vollständigen Umsetzung von C_{60} zu $C_{60}I_4$

(siehe Tabelle 6.2 S 47)

Durch Auftragen von $\ln(1-(n/n_E))$ gegen die Reaktionszeit sollte man beim Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung also eine Gerade bekommen. Experimentell ist dies für

kleinere Reaktionszeiten verwirklicht. Die Kurve weicht aber im weiteren Verlauf von der Linearität ab (Abb. 7.26 und 7.27).

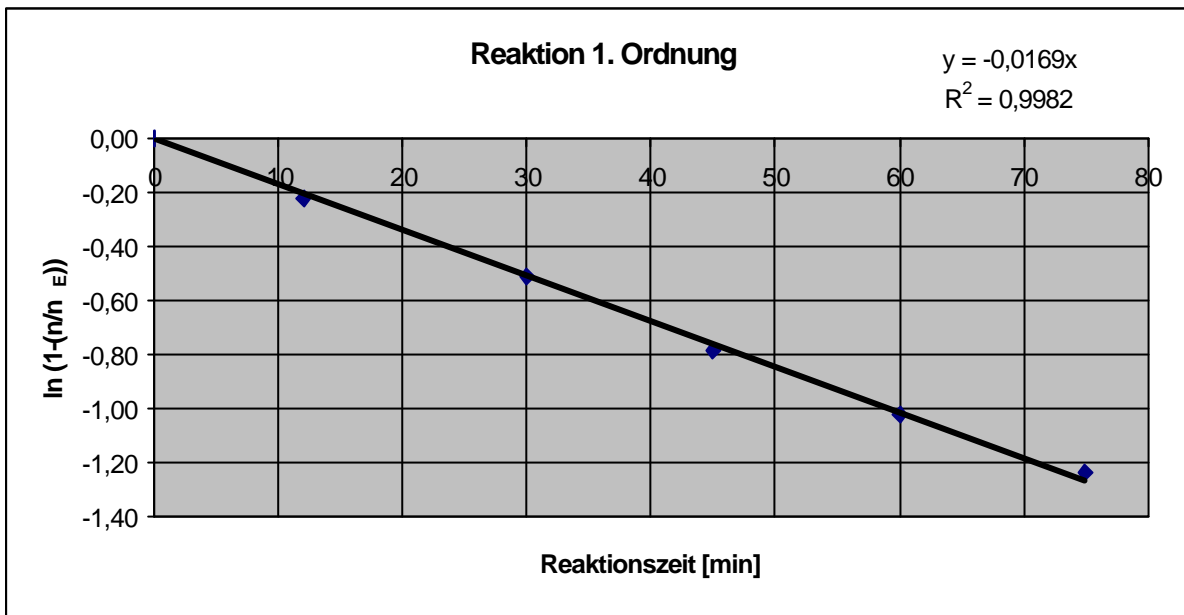


Abb. 7.26: Prüfung auf einen Reaktionsverlauf erster Ordnung am Beispiel der Reaktion bei 0 °C in der Anfangsphase.

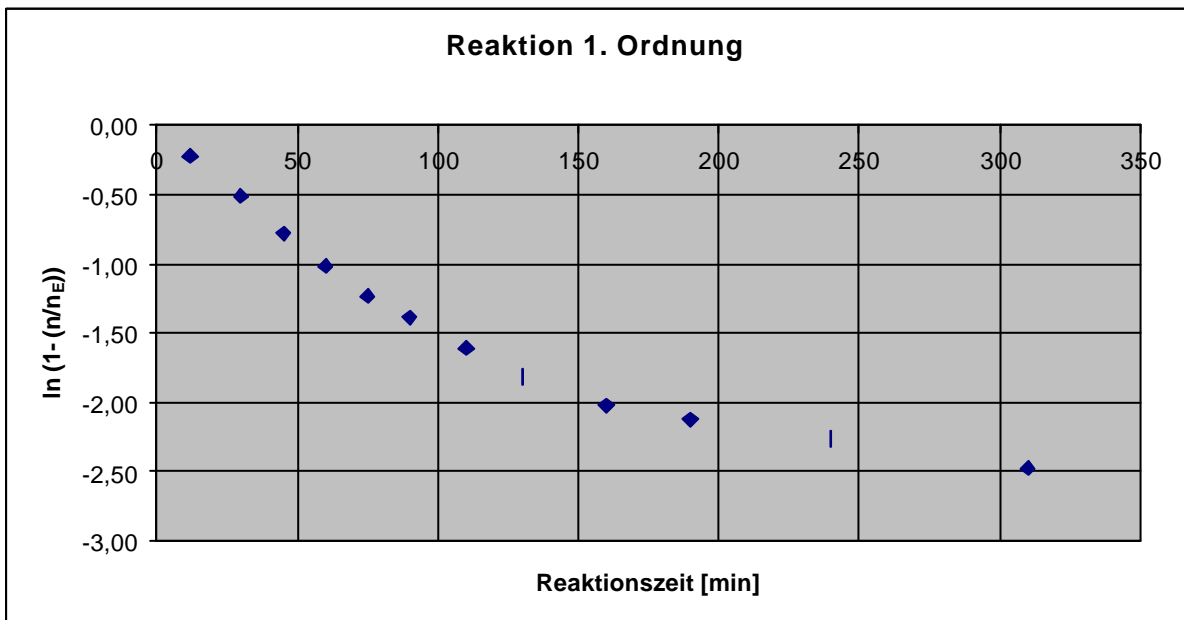


Abb. 7.27: Prüfung auf einen Reaktionsverlauf erster Ordnung am Beispiel der Reaktion bei 0 °C.

Aus der Steigung der Gerade in der Abbildung wird die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt, die dann zur Darstellung des theoretischen Verlaufs der Reaktion in das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{n}{n_E} = 1 - e^{-kt}$$

eingeht. Ein Vergleich der so berechneten Einlagerungskurve mit der experimentellen ist in Abbildung 7.28 durchgeführt.

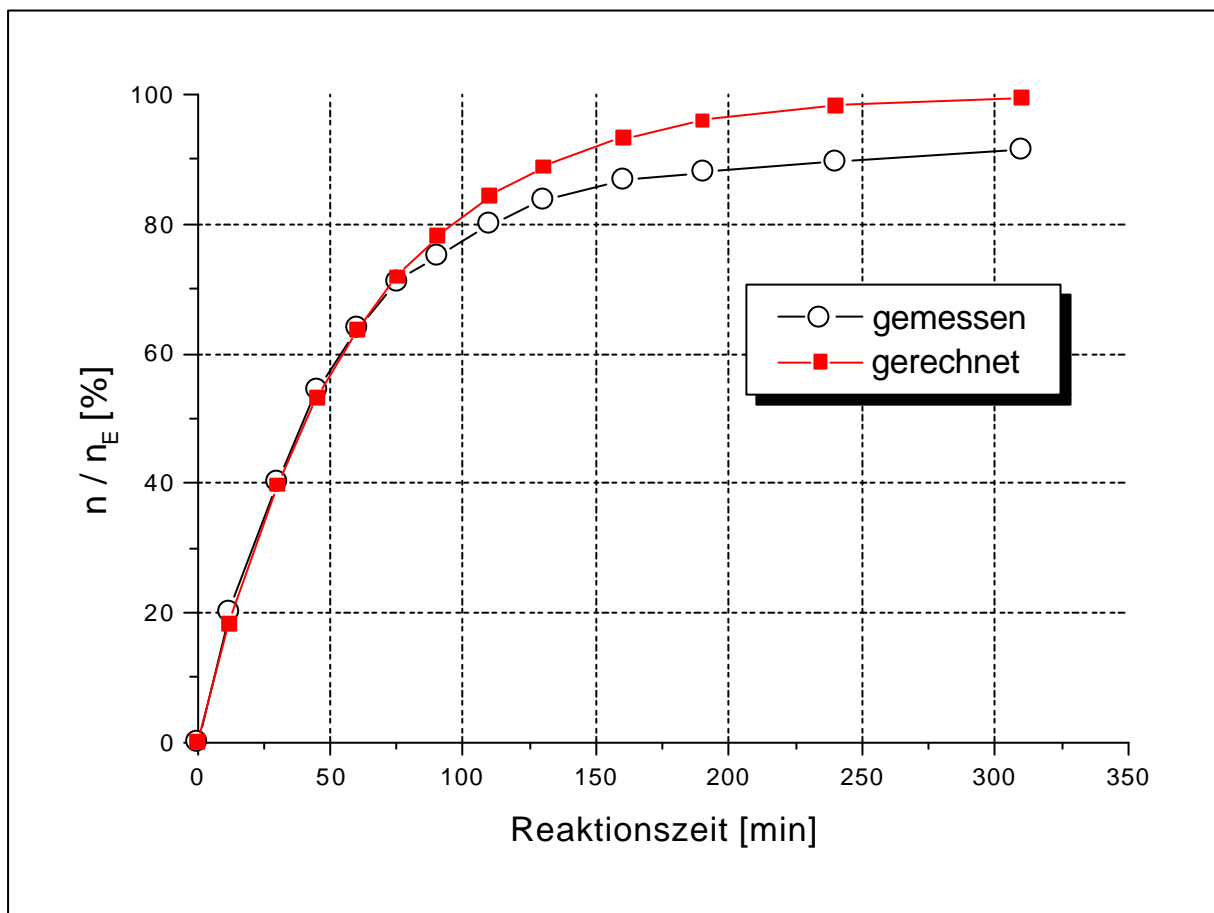


Abb. 7.28: Darstellung des gemessenen und theoretischen Reaktionsverlaufs an Beispiel der Reaktion bei 0 °C.

Die Verlangsamung der Reaktion könnte ein Hinweis auf den Reaktionsverlauf nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung sein, wenn z.B. durch das Zusammenkommen zweier I_2 -Moleküle aus zwei einfach belegten Lücken ein $C_{60}I_4$ gebildet wird. Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung kann entsprechend formuliert werden:

$$-\frac{dP}{dt} = kP^2$$

$$\frac{dP}{P^2} = -k dt$$

Nach Integration und Vereinfachung erhält man:

$$\int_{P=N_0}^P \frac{dP}{P^2} = -k \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{N_0}\right) = -kt$$

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{N_0} = \frac{1}{N_0 - N} - \frac{1}{N_0} = \frac{N_0 - (N_0 - N)}{(N_0 - N)N_0} = \frac{N}{(N_0 - N)N_0} = kt$$

$$\frac{N}{N_0 - N} = N_0 kt$$

$$\frac{N_0}{N} - 1 = \frac{1}{N_0 kt}$$

$$\frac{N_0}{N} - 1 = \frac{n_E}{n} - 1 = \frac{1}{N_0 kt}$$

Ergibt sich beim Auftragen von $(n_E/n) - 1$ gegen die reziproke Reaktionszeit $1/t$ ein linearer Verlauf, so ist es wahrscheinlich, dass die Reaktion zweiter Ordnung ist. Aus dem Verlauf der Auftragung ist jedoch zu erkennen (Abb. 7.29), dass die Reaktion mit einer größeren Geschwindigkeit abläuft, als für eine Reaktion zweiter Ordnung zu erwarten wäre.

Durch das Auftragen von $(n_E/n) - 1$ gegen die reziproke Reaktionszeit $1/t$ für die vier letzten Meßpunkte sollte überprüft werden, ob ein Wechsel von erster Ordnung zu zweiter Ordnung stattfindet (Abb. 7.30). Es ergibt sich zwar eine Gerade, die jedoch nicht wie erwartet für hinreichend großes t durch den Ursprung verläuft.

Abbildung 7.31 zeigt noch einmal, dass die Reaktion am Anfang gut durch einen Formalismus 1. Ordnung wiedergegeben werden kann, sich im weiteren Verlauf jedoch verlangsamt, ohne aber die Form der 2. Ordnung gut zu erfüllen.

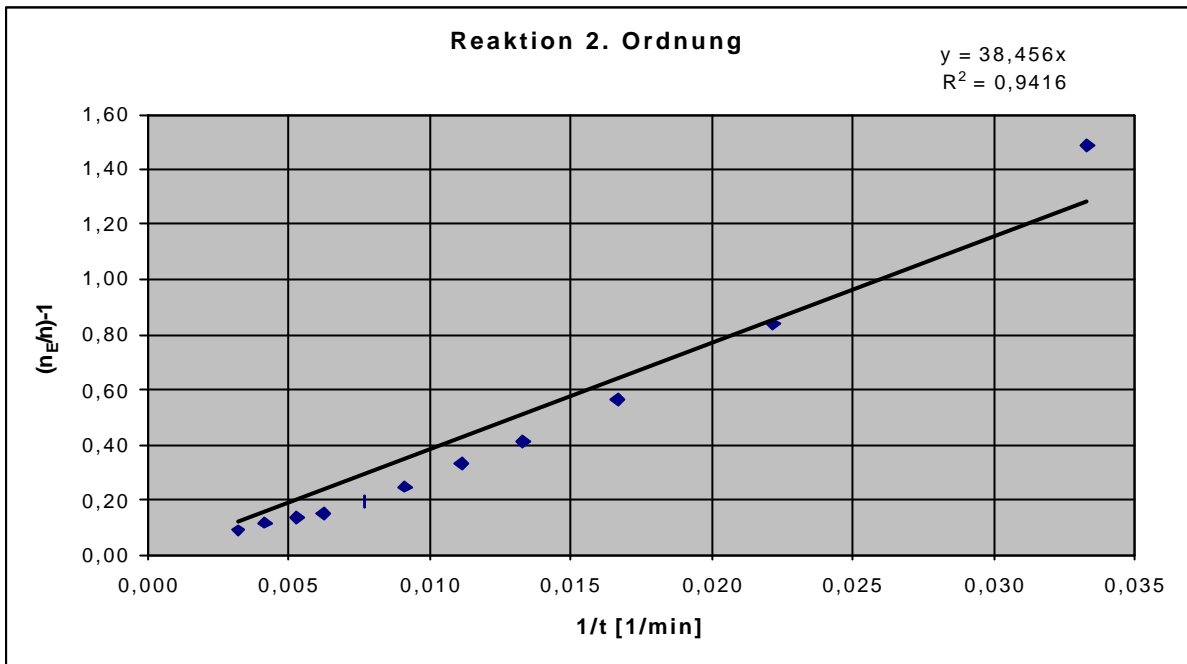


Abb. 7.29: Prüfung auf einen Reaktionsverlauf zweiter Ordnung am Beispiel der Reaktion bei 0 °C.

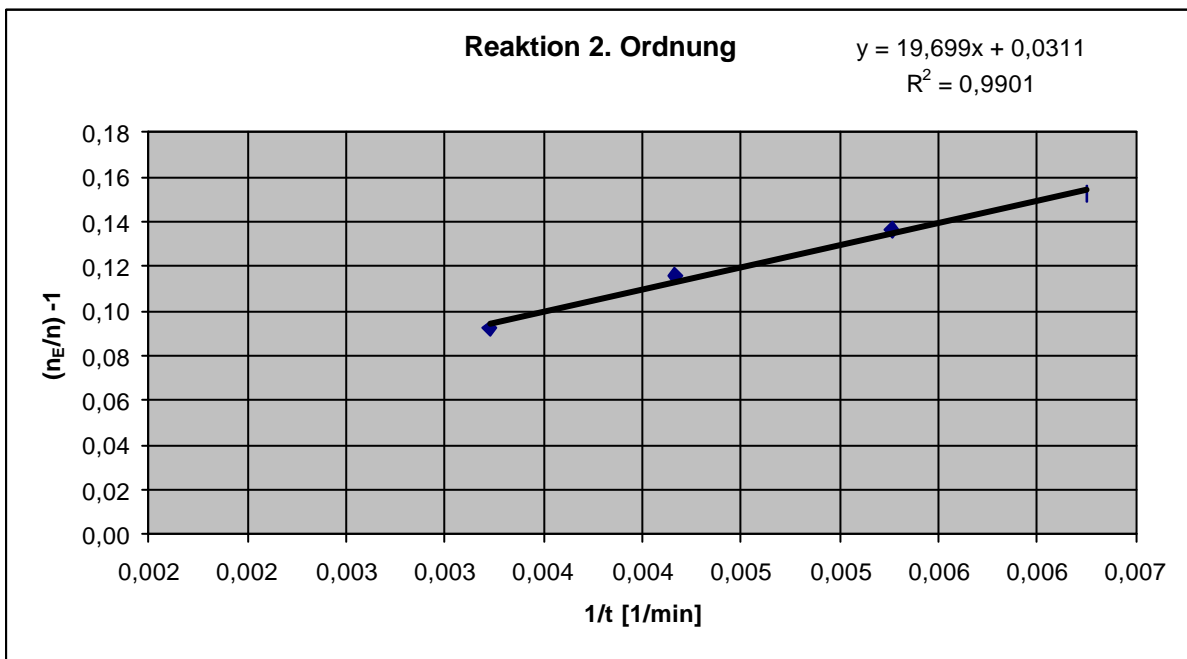


Abb. 7.30: Prüfung auf einen Reaktionsverlauf zweiter Ordnung am Beispiel der Reaktion bei 0 °C gegen Ende der Reaktion.

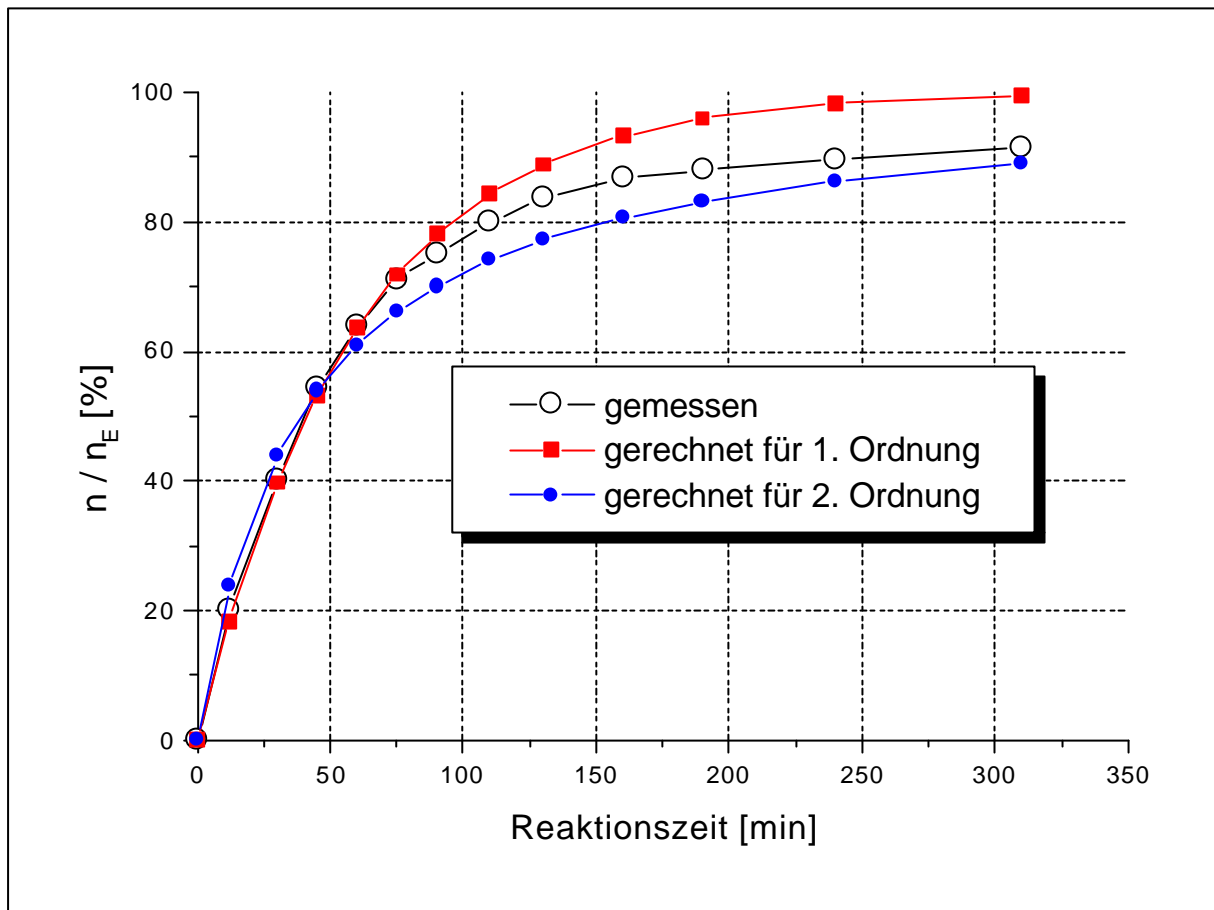


Abb. 7.31: Darstellung des gemessenen und theoretischen Reaktionsverlaufs an Beispiel der Reaktion bei 0 °C.

Wie schon für die Einlagerung von Metallchloriden in Graphit angenommen, kann die Einlagerung von Iod in Fulleren auch nach einer Oberflächenreaktion erster Ordnung ablaufen. Die Verlangsamung gegenüber dem Verlauf erster Ordnung wäre dann dadurch bedingt, dass gegen Ende der Reaktion eine Wechselwirkung zwischen besetzten und freien Lücken auftritt, so dass die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Lücke nicht konstant bleibt.

7.4.3 Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In der Abbildung 7.32 ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Dieses seltene Verhalten ist gelegentlich aus Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht bekannt. Eine solche Reaktion ist z. B. die Oxidation von Stickstoff(II)oxid, die nach einer Reaktion dritter Ordnung abläuft [A90].

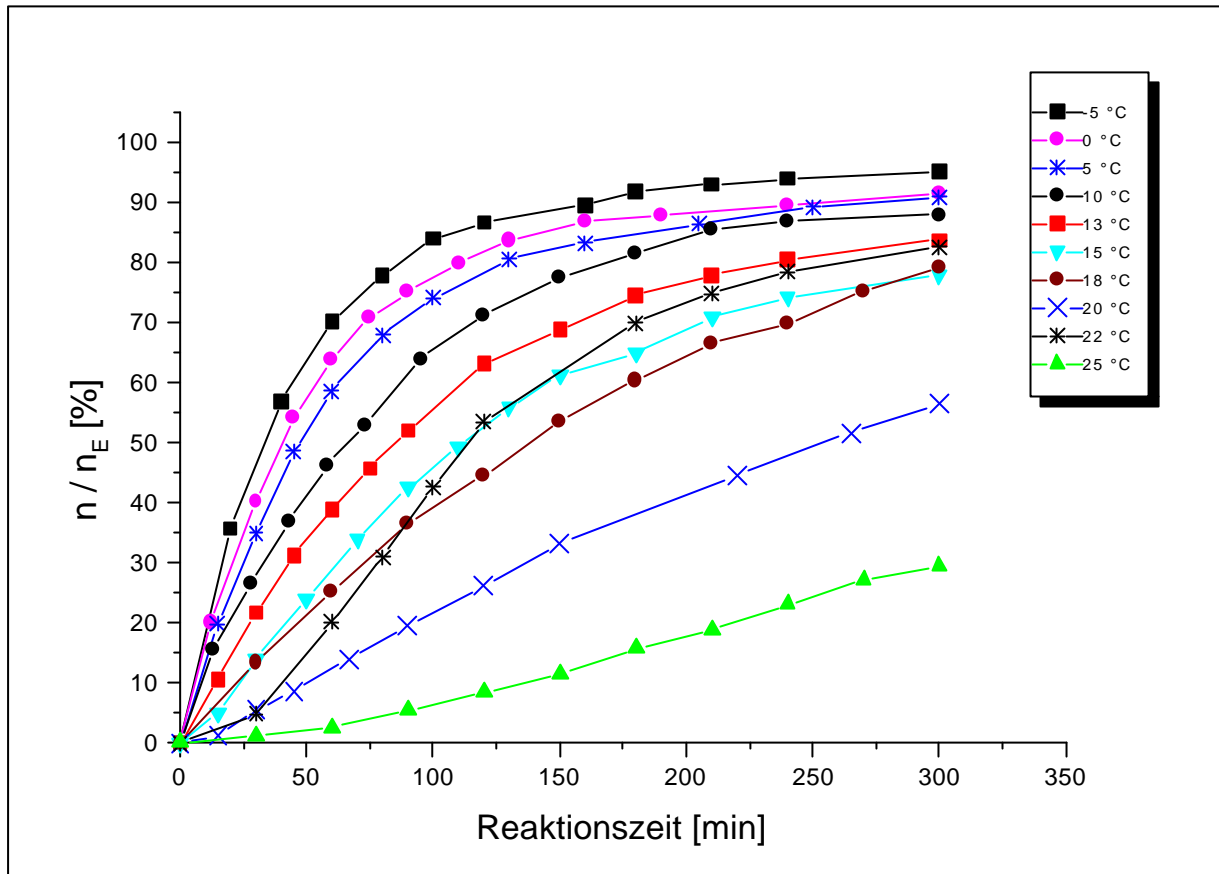
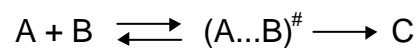


Abb. 7.32: Der Reaktionsablauf bei verschiedenen Temperaturen.

Anstelle der Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichts kann einfacher die Bildung eines Übergangskomplexes betrachtet werden, die in der Theorie des Übergangszustandes behandelt wird (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie). Aus der Gleichgewichtslage zwischen Übergangskomplex und Edukten kann beim Vorliegen bestimmter Konstellationen auch eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur (also formal eine negative Aktivierungsenergie) hergeleitet werden [J00].

In der Reaktion



bezeichnet man $(A...B)^{\ddagger}$ als Übergangskomplex. Die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des Komplexes hängt durch folgenden Ausdruck mit der Temperatur zusammen:

$$\ln K = -\frac{\Delta\mu_0}{RT}$$

Hierin bedeutet $\Delta\mu_0$ das chemische Reaktionspotential (= freie Reaktionsenthalpie) bei Standardkonzentration, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Eine Verringerung der Temperatur führt einerseits zur Verkleinerung von K (Nenner). Andererseits ist die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials durch

$$\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} = -\Delta S$$

gegeben, wobei ΔS die molare Reaktionsentropie bedeutet. Stets führt die Verringerung der Temperatur bei einem negativen ΔS zur Abnahme des chemischen Potentials, was eine Vergrößerung von K zur Folge hat. Wenn die Vergrößerung von K aus der zweiten Beziehung der Verkleinerung aus der ersten Beziehung überwiegt, findet eine Erhöhung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit statt. Dies ist aber nur bei besonders stark negativen ΔS der Fall, z. B. bei trimolekularen Gasreaktionen.

Eine entsprechend große Entropieänderung ist für die Reaktion von Iod mit Fulleren nicht zu erwarten. Wir suchen daher nach einer anderen Erklärung für die gemessene Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Oberflächenreaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeit nur von der Konzentration des adsorbierten Stoffes abhängt, könnte ein solches Verhalten ebenfalls zeigen. Bekanntlich besitzt Fulleren C_{60} eine sehr hohe Affinität, Stoffe aus der Umgebung zu adsorbieren [SBB93]. Nunmehr wird das Iod aus der Lösung adsorbiert und leitet die Keimbildung ein. Mit sinkender Temperatur wird die adsorbierte Menge an der Fulleren-Oberfläche gemäß einem normalen Adsorptionsgleichgewicht größer, was dann zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ein solcher Mechanismus stellt ein vorgelegertes heterogenes Gleichgewicht dar.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen werden die gemessenen Daten mit einer Funktion angefüttet, die den Verlauf einer Reaktion erster Ordnung beschreibt:

$$\frac{n}{n_E} = y_E (1 - e^{-kt})$$

In der nächsten Tabelle (Tab. 7.9) werden die Fit-Daten der Versuchsreihe bei einer Konzentration von $1,33 \cdot 10^{-2}$ mmol/ml zusammengestellt. y_E ist der höchst mögliche Umsatz dessen Wert gleich 100 gesetzt wird (Prozent). Wegen der besseren Übersicht werden jeweils drei Meßreihen in einem Graphik (Abb. 7.33 - 7.35) dargestellt. Die Reaktion bei 22 °C unterscheidet sich sowohl im Verlauf als auch im Reaktionsprodukt von den übrigen Meßreihen, und wird deshalb separat dargestellt (Abb. 7.36).

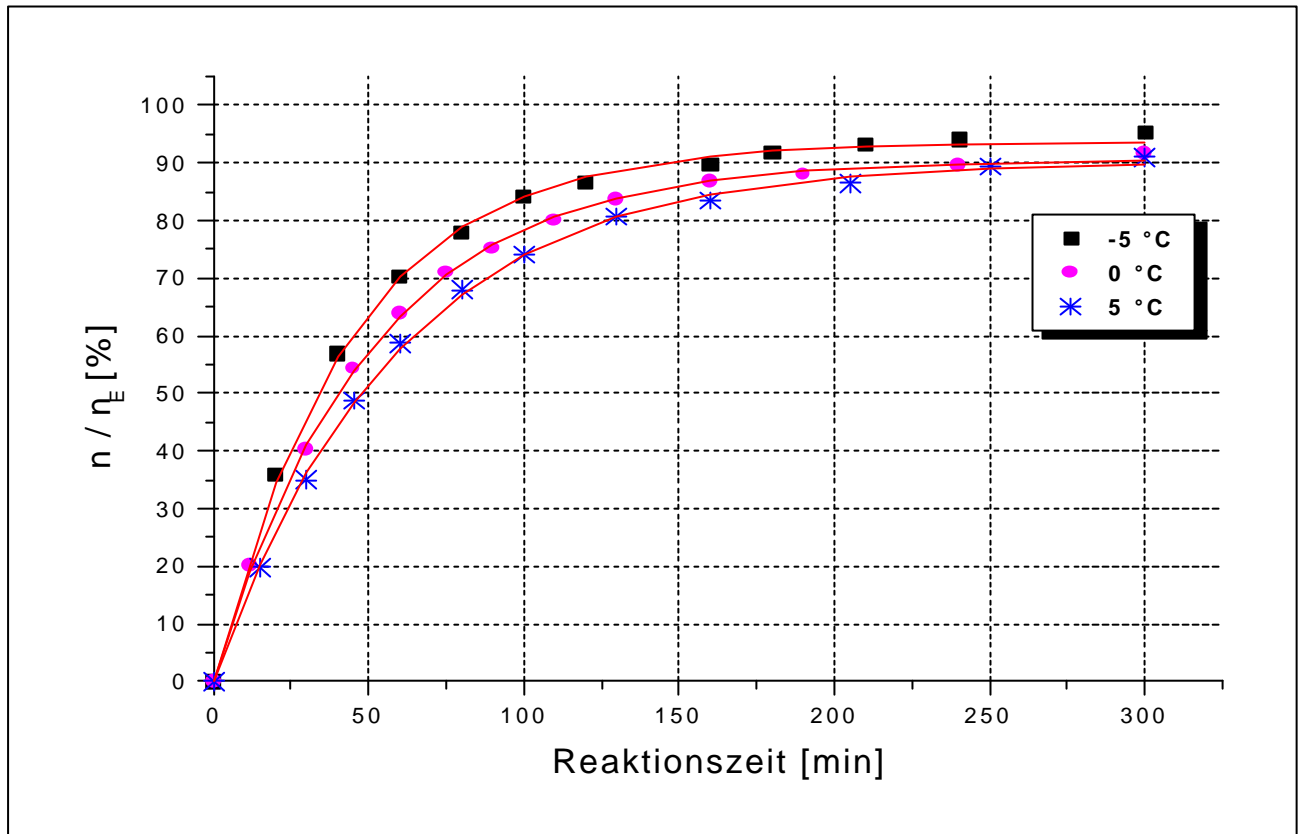


Abb. 7.33: Darstellung der Meßreihen der Reaktionen bei -5 °C, 0 °C und 5 °C.

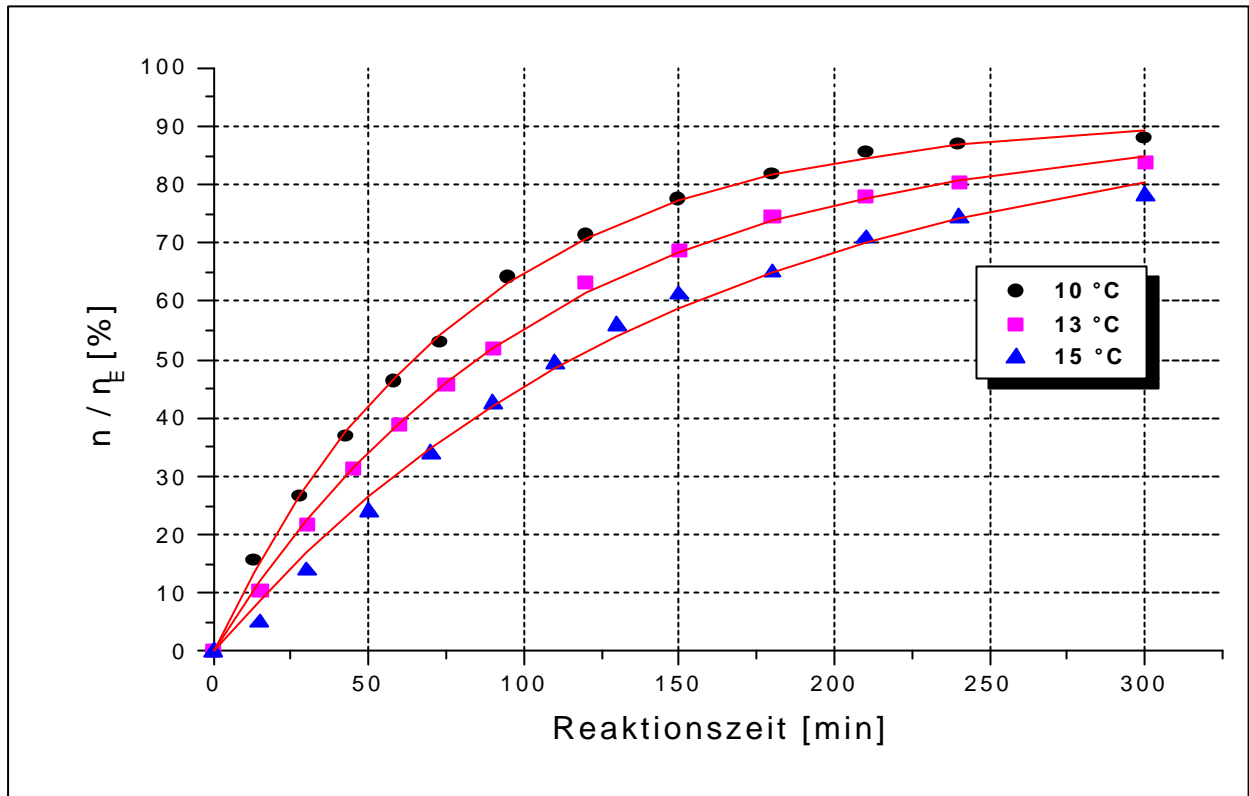


Abb. 7.34: Darstellung der Meßreihen der Reaktionen bei 10 °C, 13 °C und 15 °C.

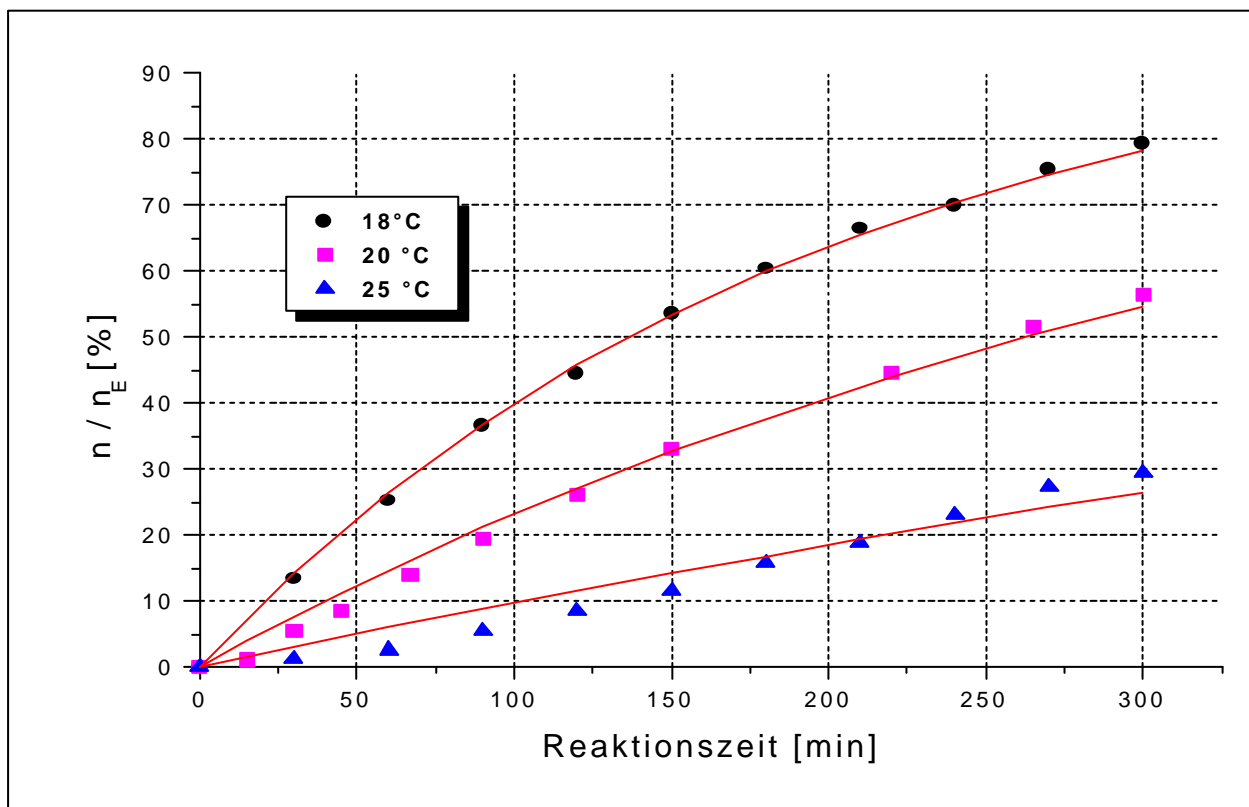


Abb. 7.35: Darstellung der Meßreihen der Reaktionen bei 18 °C, 20 °C und 25 °C.

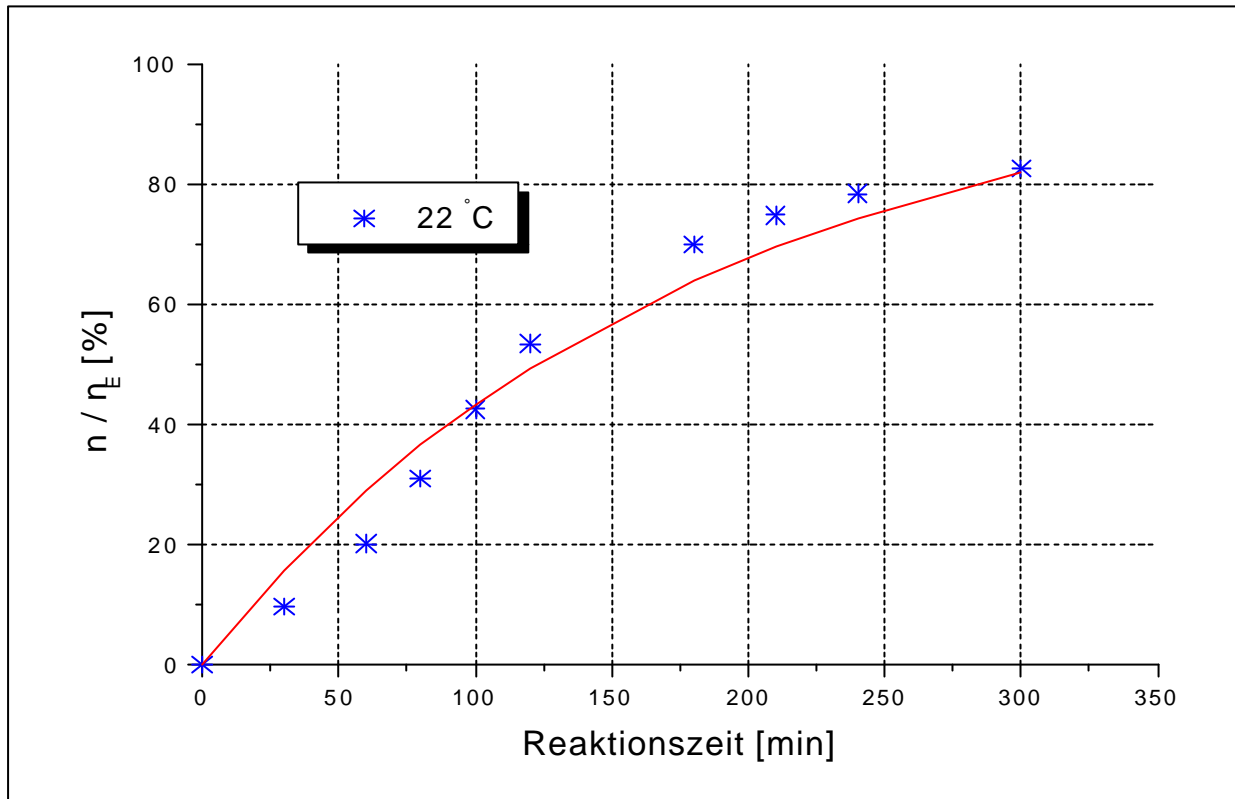


Abb. 7.36: Darstellung der Meßreihe der Reaktion bei 22 °C.

Tabelle 7.9: Fit-Parameter der Versuchsreihe bei einer Konzentration von $1,33 \cdot 10^{-2}$ mmol/ml

Reaktionstemperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante k	y_E	χ^2
-5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	93,6	1,0
0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	90,6	0,4
5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	90,4	0,7
10	$1,2 \cdot 10^{-2}$	91,5	0,91
13	$9,6 \cdot 10^{-3}$	89,7	0,7
15	$6,7 \cdot 10^{-3}$	92,7	4,3
18	$5,1 \cdot 10^{-3}$	100	0,7
20	$2,6 \cdot 10^{-3}$	100	3,7
22	$5,7 \cdot 10^{-3}$	100	29
25	$1,0 \cdot 10^{-3}$	100	7,2

Abgesehen von der Reaktion bei 22 °C nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Temperatur ab. Die Messreihe bei dieser Temperatur scheint ohnehin fehlerbehaftet zu sein, wie sich sowohl bei der Betrachtung der Graphik (Abb. 7.36) als auch anhand des extrem großen Wertes von χ^2 (Tab. 7.9) erkennen läßt. In Abbildung 7.37

sind die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der reziproken Reaktionstemperatur in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt.

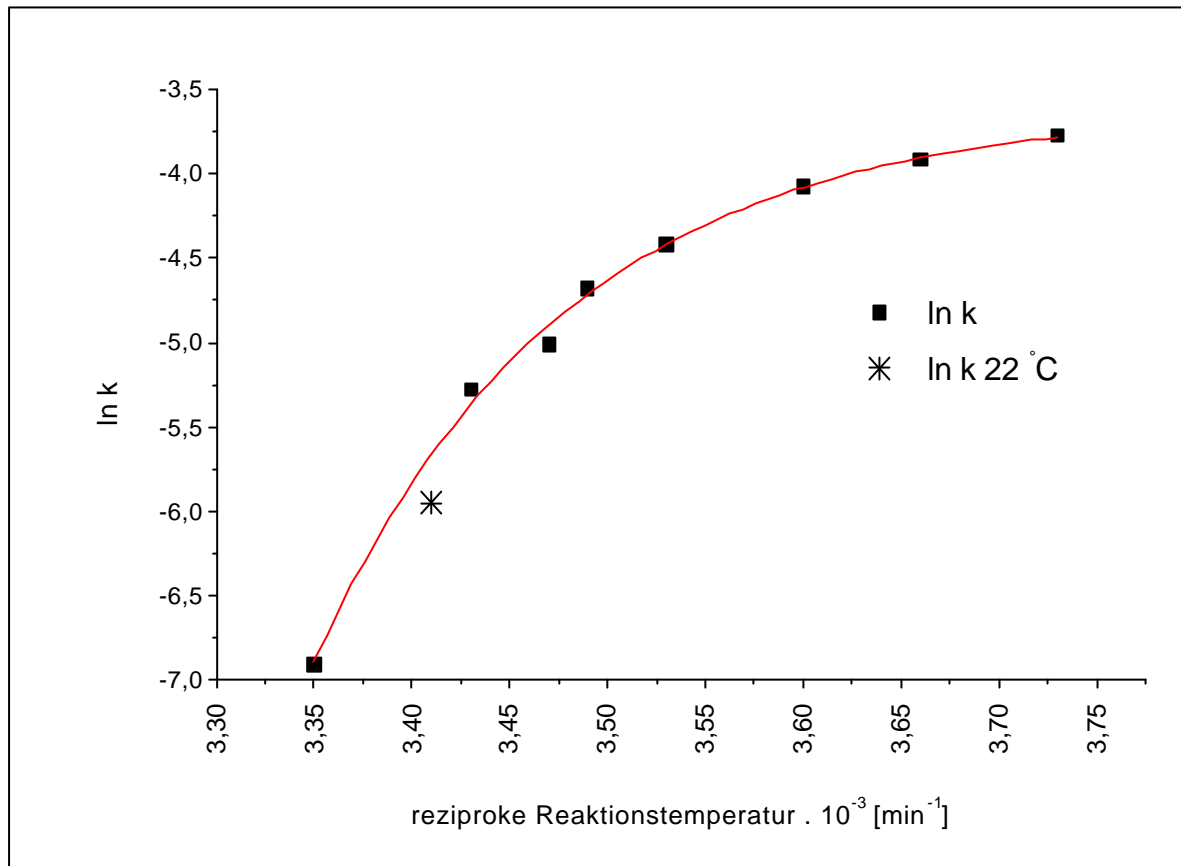


Abb. 7.37: Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es ist zu erkennen, dass die -gemäß dem angenommenen vorgelagerten Adsorptionsgleichgewichtes negative- formale Aktivierungsenergie vom Betrag her mit sinkender Temperatur abnimmt. Wir erklären dies folgendermaßen: Die Reaktionsgeschwindigkeit wird außer durch das Adsorptionsgleichgewicht auch noch durch den eigentlichen Eintritt des Iods in den Fulleren-Kristall bestimmt. Letztere Festkörperreaktion dürfte eine normale, also positive und etwa konstante Aktivierungsenergie besitzen. Mit sinkender Temperatur schwächt sich der erstgenannte Effekt ab, weil die Oberflächenbelegung einen konstanten Wert, nämlich der Sättigung, zustrebt. Dadurch setzt sich mehr und mehr die positive Aktivierungsenergie der eigentlichen Intercalation durch.

Es ist also theoretisch zu erwarten, dass die Arrhenius-Kurve bei einer gewissen tiefen Temperatur, die außerhalb unseres Meßbereiches liegt, ein Maximum durchläuft und

bei weiterer Temperaturerniedrigung eine positive Aktivierungsenergie gemessen werden würde.

Erwartungsgemäß sind die Geschwindigkeiten bei kleiner werdender Iod-Konzentration kleiner, aber die abfallende Tendenz mit steigender Temperatur bleibt erhalten. Abbildung 7.38 zeigt die Abläufe der Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen.

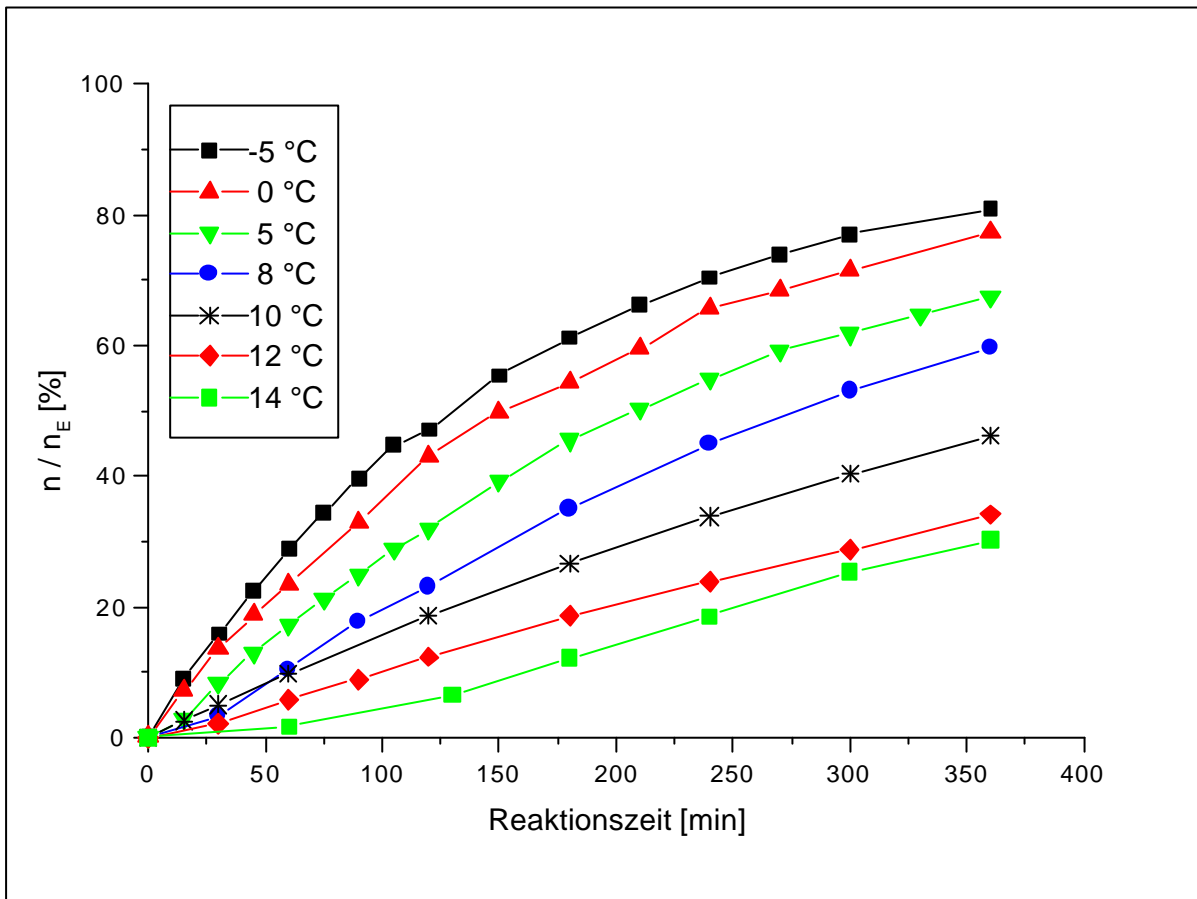


Abb. 7.38: Zeitlicher Ablauf der Einlagerungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen bei einer Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-2}$ mmol/ml.

Die Meßdaten einer Reihe wurden dann wie oben beschrieben mit der Funktion für die erste Ordnung angefitet und deren Ergebnisse in der Tabelle 7.10 dargestellt.

Tabelle 7.10: Fit-Parameter der Versuchsreihe bei einer Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-2}$ mmol/ml

Reaktionstemperatur [°C]	Geschwindigkeits- konstante k	y_E	χ^2
-5	$6,4 \cdot 10^{-3}$	89,8	0,19
0	$5,1 \cdot 10^{-3}$	91,6	0,46
5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	97,2	0,85
8	$2,4 \cdot 10^{-3}$	100	5,3
10	$1,7 \cdot 10^{-3}$	100	0,01
12	$1,1 \cdot 10^{-3}$	100	0,50
14	$0,9 \cdot 10^{-3}$	100	2,17

Schließlich werden die logarithmierten Werte in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt (Abb. 7.39).

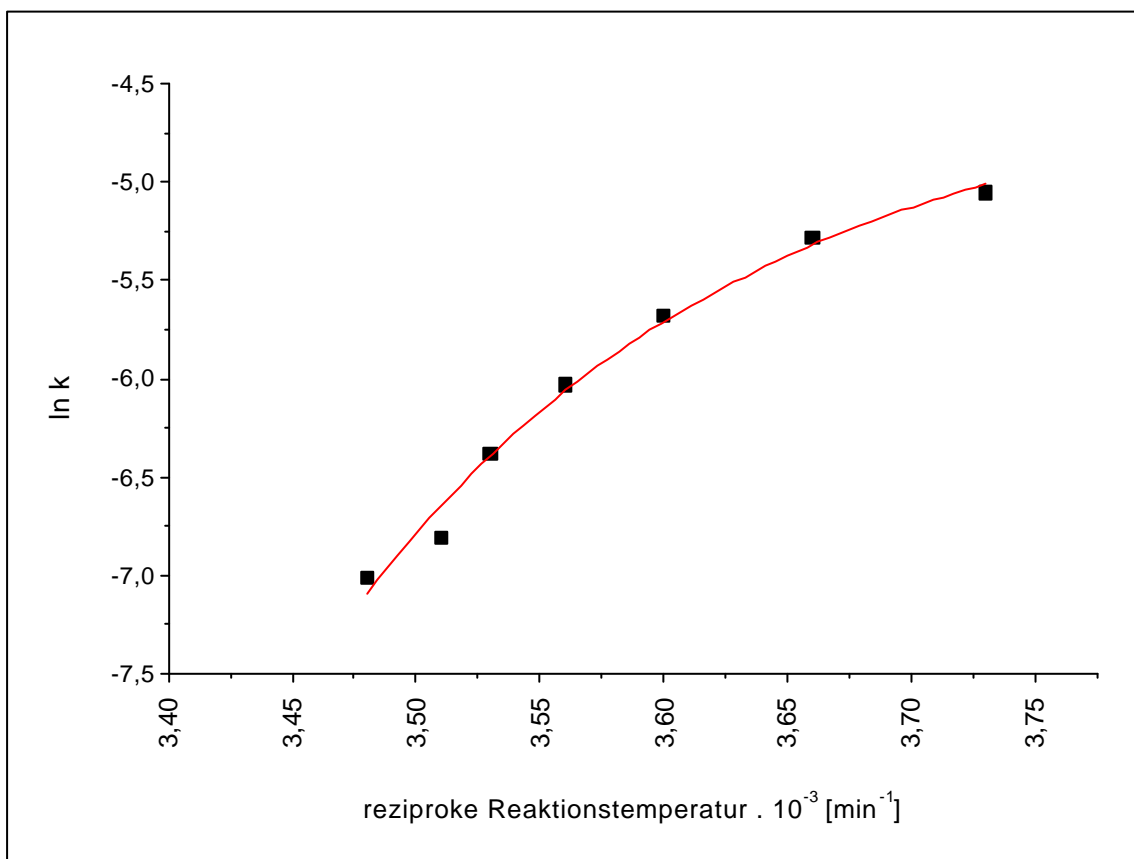


Abb. 7.39: Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur.

Auch bei diesem Arrhenius-Diagramm ist eine Auswertung im üblichen Sinne aus den vorher diskutierten Gründen nicht möglich.

7.5 Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen an Fulleren-Iod-Verbindungen

Die XANES-Messung wurde an zwei Proben durchgeführt. Mit Probe A wird die Verbindung $C_{60}I_4$ mit der bekannten Struktur bezeichnet, Probe B gibt die Fulleren-Iod-Verbindung mit der neuen Struktur an. Die Ergebnisse beider Proben entsprechen sich weitgehend, deshalb wird, wenn es notwendig erscheint, nur auf den Unterschied hingewiesen.

Die Verschiebung der Kantenenergie E_0 um 0,37 eV zur höheren Energie deutet auf Ladungsübertragung von Iod auf Fulleren hin (Abb.7.40). Dies bedeutet, dass dem anti-bindenden π^* -Orbital Elektronen entzogen werden, was die Verkürzung der I-I-Bindung zur Folge haben sollte.

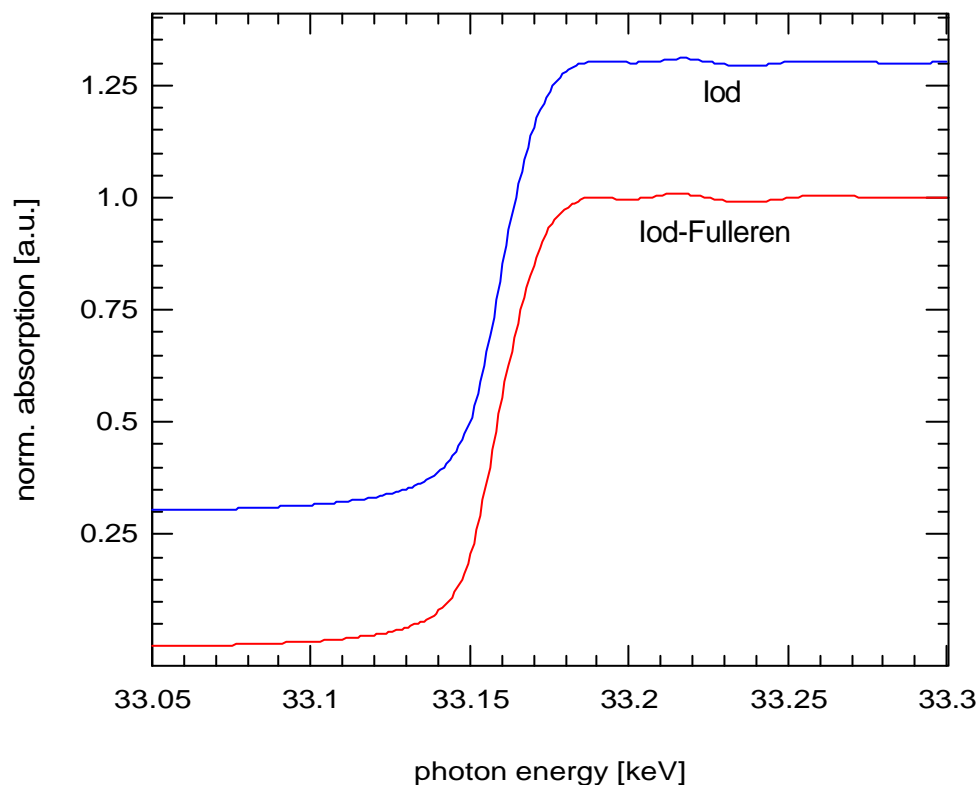


Abb. 7.40: XANES-Spektren an der Iod-K-Kante von elementarem Iod und Iod-Fulleren.

Die EXAFS-Messung an der Iod-K-Kante der Verbindung $C_{60}I_4$ und des elementaren Iods wurde im k -Bereich 3 bis 13 \AA^{-1} unter Verwendung eines Kaiser-Bessel-Fensters fouriertransformiert (Abb. 7.41). Die Fouriertransformierte wurde im R -Raum unter

Verwendung theoretische Phasen und Amplituden der FEFF-Rechnung [RA90] gefittet¹. Man findet in der Verbindung Iod-Fulleren mit 269 pm einen kleineren I-I-Abstand als im elementaren Iod (270 pm). Die Ursache hierfür ist der beschriebene Entzug von Elektronen aus den antibindenden π^* -MOs. Dieser kleine Unterschied wurde bei der Auswertung mit der Rietveld-Verfeinerung nicht berücksichtigt.

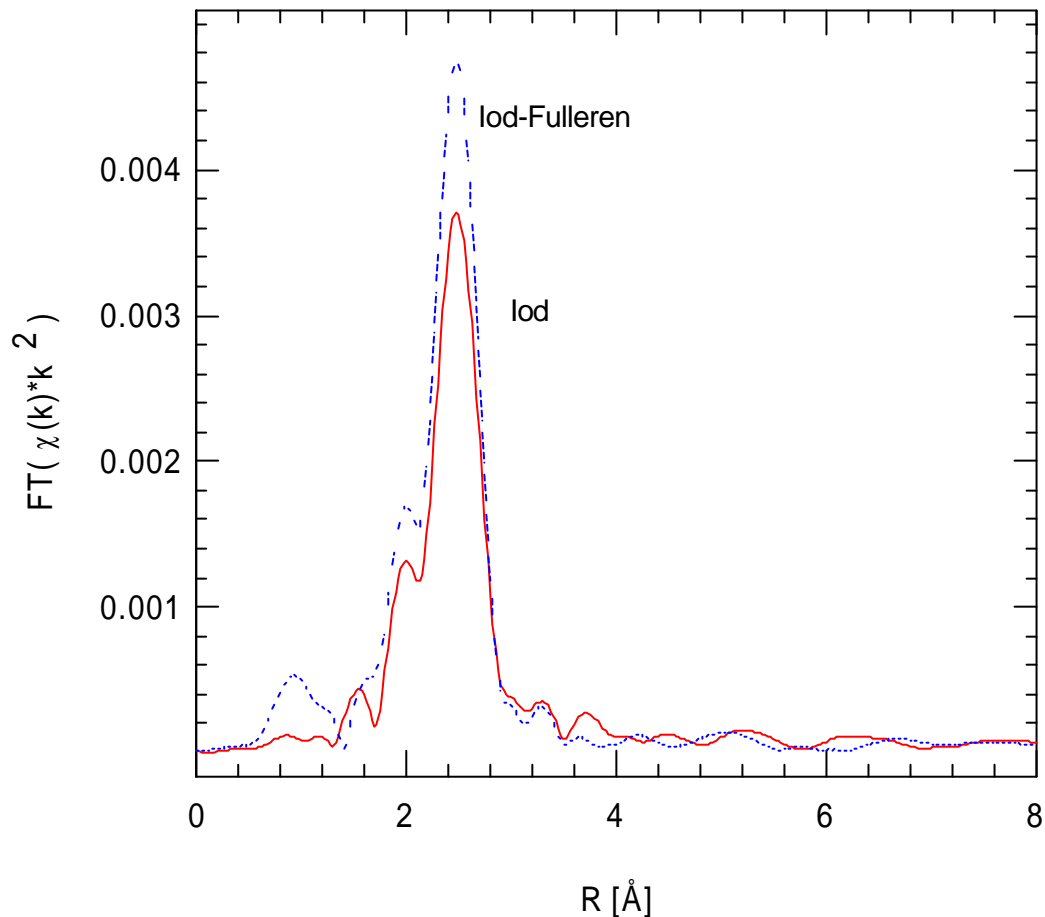


Abb. 7.41: Fourier-Transformierte der EXAFS vom elementaren Iod und Iod-Fulleren.

Die Koordinationszahl des Iods im Iod-Fulleren ergibt sich um 20% höher als im elementaren Iod. Dies könnte ein Hinweis auf Vorliegen von I_3 -Struktureinheiten sein, die beim Rietveld-Strukturfit jedoch nicht gefunden wurden, weil die dort getroffenen Vorgaben nur I_2 -Einheiten vorsahen. Diese Einschränkung wiederum war wegen der insgesamt nicht optimalen Konvergenz des Fits notwendig.

Bei den L_1 -Kanten lässt sich die EXAFS nicht auswerten, da zum einen der k -Bereich zu klein ist, und zum anderen die $\chi(k)$ verunstaltet ist.

¹ Für die am SSRL (Stanford, USA) durchgeführten Messungen sowie die mit WINXAS durchgeführten Rechnungen danke ich Dr. Thorsten Ressler.

Die XANES-Daten der beiden Proben und des elementaren Iods an der L_1 -Kante sind in der Tabelle 7.11 zusammengestellt, vergleiche auch Abbildungen 7.42 - 7.44. Die L_1 -Kante der Iod-Fulleren-Verbindung verschiebt sich in die gleiche Richtung wie es bei K-Kanten der Fall war.

Tabelle 7.11: Parameter des XANES-Fits der L_1 -Kante und der weißen Linie von elementarem Iod und der Proben 1 und 2

Bezeichnung	E_c [keV]	weiße Linie		
		Höhe	FWHM[keV]	Fläche
Iod	5.1940	1,10	0,0023	0,0048
Probe 1	5.1944	0,97	0,0028	0,0041
Probe 2	5.1945	1,13	0,0027	0,0045

Die Fläche unter der weißen Linie ist für Probe 2 größer als für Probe 1 und für beide kleiner als für elementares Iod. Die weiße Linie entspricht hier der Absorption eines L_1 -Elektrons in das antibindende π^* -Orbital (5p). Eine Verringerung der Absorption würde als Mehrbesetzung dieses Orbitals zu interpretieren sein, also als Charge-Transfer vom Fulleren zum Iod. Dies steht im Widerspruch zu den vorhergenannten Ergebnissen der Auswertung der K-Kante. Wir erklären diese Unstimmigkeit damit, dass beim Fit (Abb. 7.43) durch die Stufenfunktion (Kante) beim Iod-Fulleren ein vergleichsweise zu große Flächeneinheit aus der weißen Linie herausgeschnitten wird.

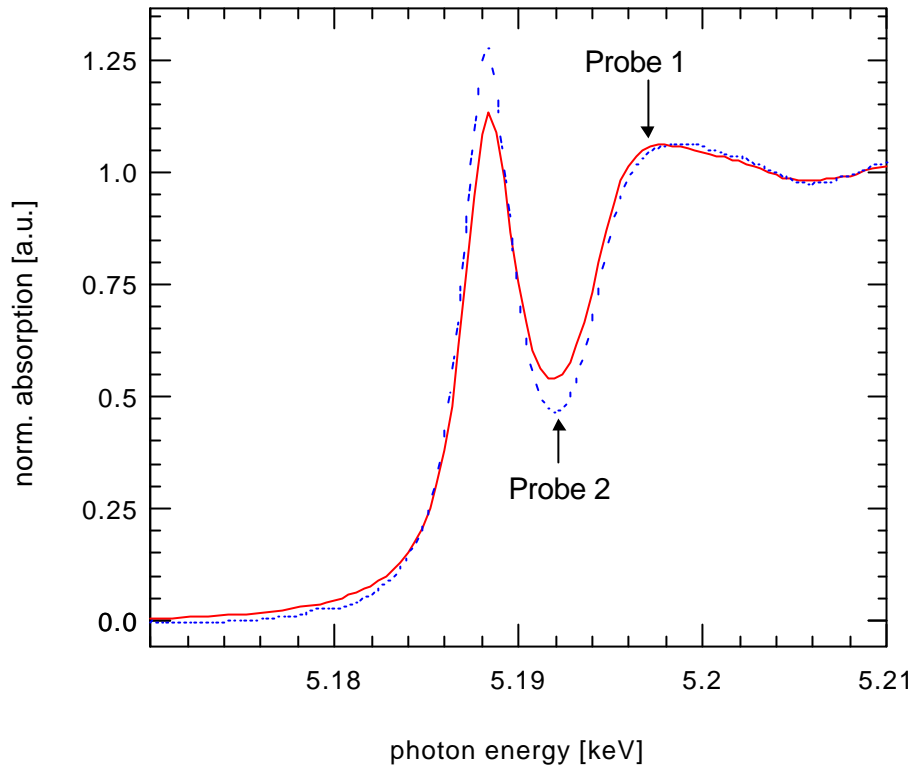


Abb. 7.42: L₁-Kanten der Proben 1 und 2.

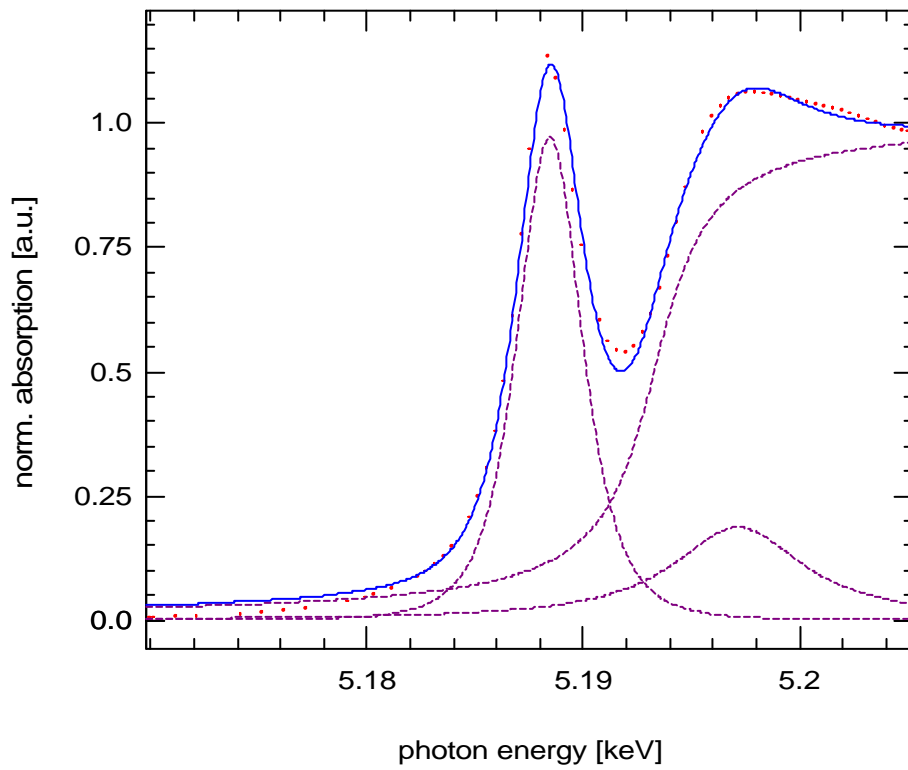


Abb. 7.43: XANES-Fit der Probe 1.

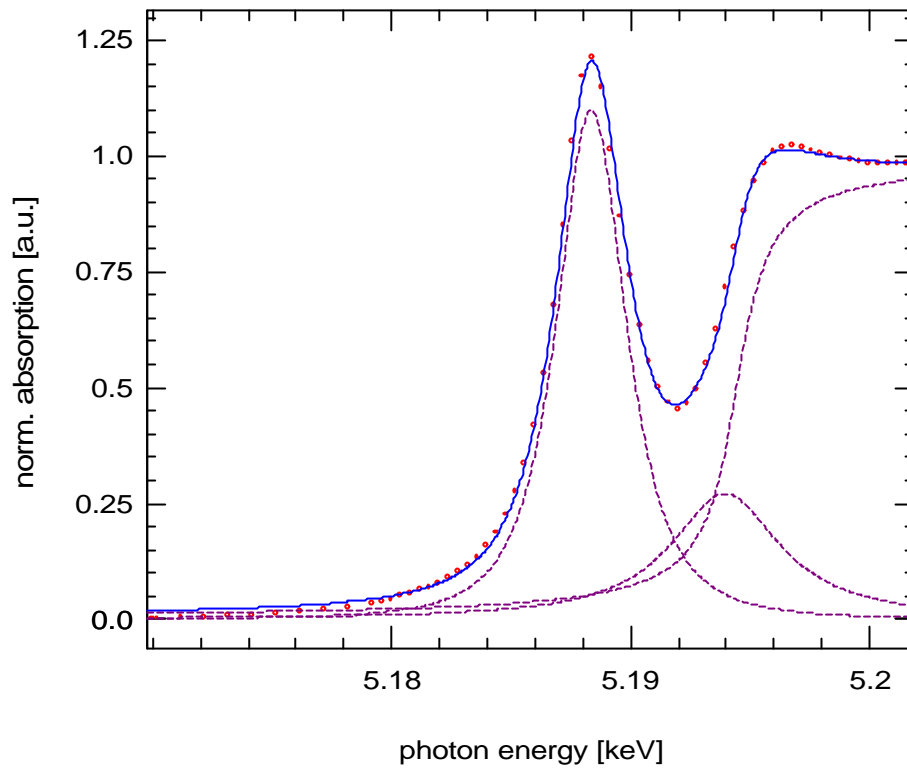


Abb. 7.44: XANES-Fit des elementaren Iods.

Insgesamt ergibt sich also aus den XAS-Messungen die Wahrscheinlichkeit eines kleinen Charge-Transfer vom Iod auf das Fulleren, also ein Donor-Charakter der Verbindung. Dies entspräche dem stark elektrophilen Charakter des Fulleren.

8 Einlagerungsverbindung von Fulleren C₆₀ mit SnCl₄

8.1 Darstellung

311,35 mg Fulleren C₆₀ mit 25 ml Zinn(IV)-Chlorid wurden in einem Rundkolben 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Zinn(IV)-Chlorid durch Anlegen einer Ölpumpe in einer Kühlfalle gesammelt. Anschließend wurde aus der Differenz der Einwaage und Auswaage des gesamten Reaktionsgefäßes die Gewichtszunahme (eingelagertes Zinn(IV)-Chlorid) bestimmt. Die Gewichtszunahme betrug 184,52 mg, was einer stöchiometrischen Zusammensetzung von C₆₀(SnCl₄)_{2,66} entspricht. Das Beugungsdiagramm (Abb. 8.1) enthält noch den Fulleren-Reflex bei 2 Theta = 10,80°, woran zu erkennen ist, dass das Fullene noch nicht vollständig belegt ist.

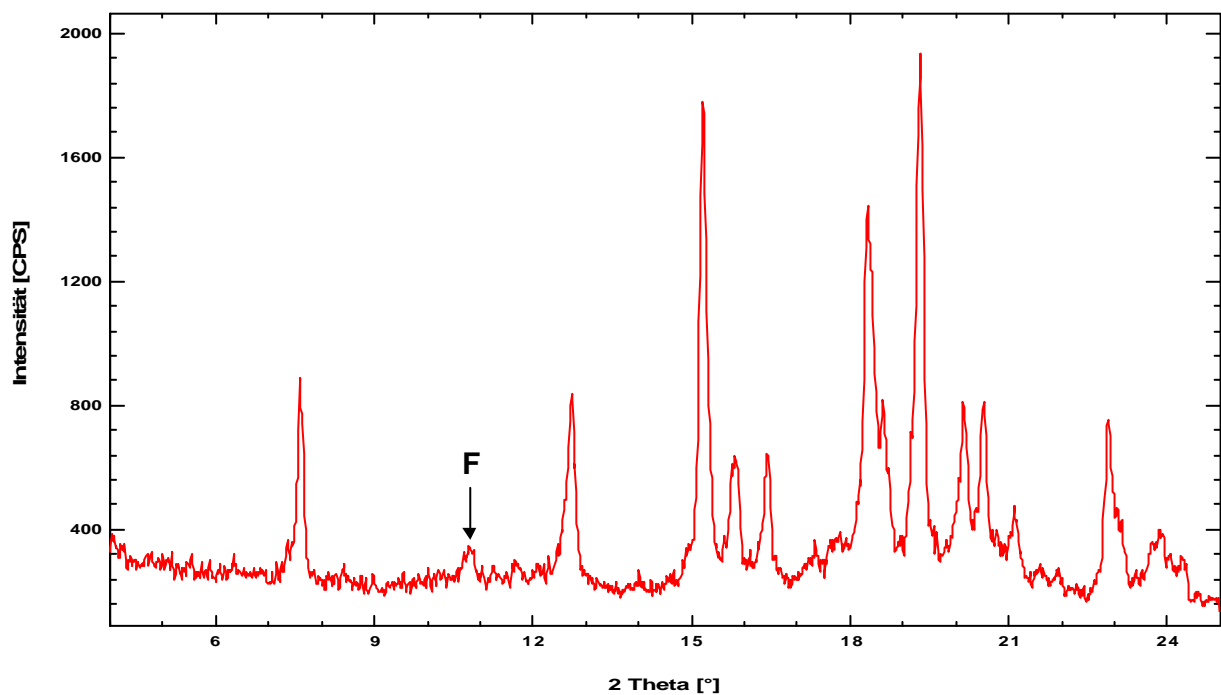


Abb. 8.1: Beugungsdiagramm der Verbindung C₆₀(SnCl₄)_{2,66}.

8.2 Gitter der Fulleren-Zinn(IV)-chlorid-Verbindung

Ein triklinen Gitter mit folgenden Parameter konnte indiziert werden. Weitere Details sind aus der Tabelle 8.1 zu entnehmen.

$$a = 1572 \text{ pm}$$

$$b = 897 \text{ pm}$$

$$c = 1310 \text{ pm}$$

$$\alpha = 91^\circ$$

$$\beta = 117^\circ$$

$$\gamma = 89^\circ$$

Tabelle 8.1: Die gemessen und gerechneten 2 Theta-Werte mit dazugehörigen millerschen Indizes für das triklone Gitter der Verbindung C₆₀(SnCl₄)_{2,66}.

Reflex-Nr.	h,k,l	2Theta		relative Intensität
		gemessen	gerechnet	
1	1,0,1	7,60	7,64	35,75
2		10,80 F		8,27
3	2,0,-1	12,72	11,71	38,83
4	2,1,-1	15,21	15,24	93,13
5	1,-1,1	15,82	15,81	26,61
6	2,-1,0	16,43	16,49	26,59
7	0,1,-2	18,34	18,39	72,45
8	0,1,2	18,62	18,53	34,84
9	1,0,2	19,31	19,30	100
10	3,-1,-1	20,14	20,14	32,79
11	2,-1,1	20,51	20,52	35,53
12	1,0,-3	21,11	21,06	14,38
13	2,1,-3	22,88	22,90	35,39
14	3,0,1	23,86	23,88	13,59
15	2,0,2	24,28	24,25	9,88

Der Versuch, eine mit den Messungen compatible Struktur mit Hilfe des Rietveld-Verfahren anzufitten, mißlang.

Ein Indiz dafür, dass zwischen dem Fulleren und Zinn(IV)-chlorid das Wirt-Gast-Verhältnis bestand, liefert die Rückführung der Reaktion. Nach der Auslagerung der Gastverbindung sind die zurückgebildeten Fulleren-Reflexe sehr breit (Abb. 8.2), weil es nun

im Kristall eine höhere Anzahl von Fehlern gibt, die nur durch erneutes Sublimieren beseitigt werden können.

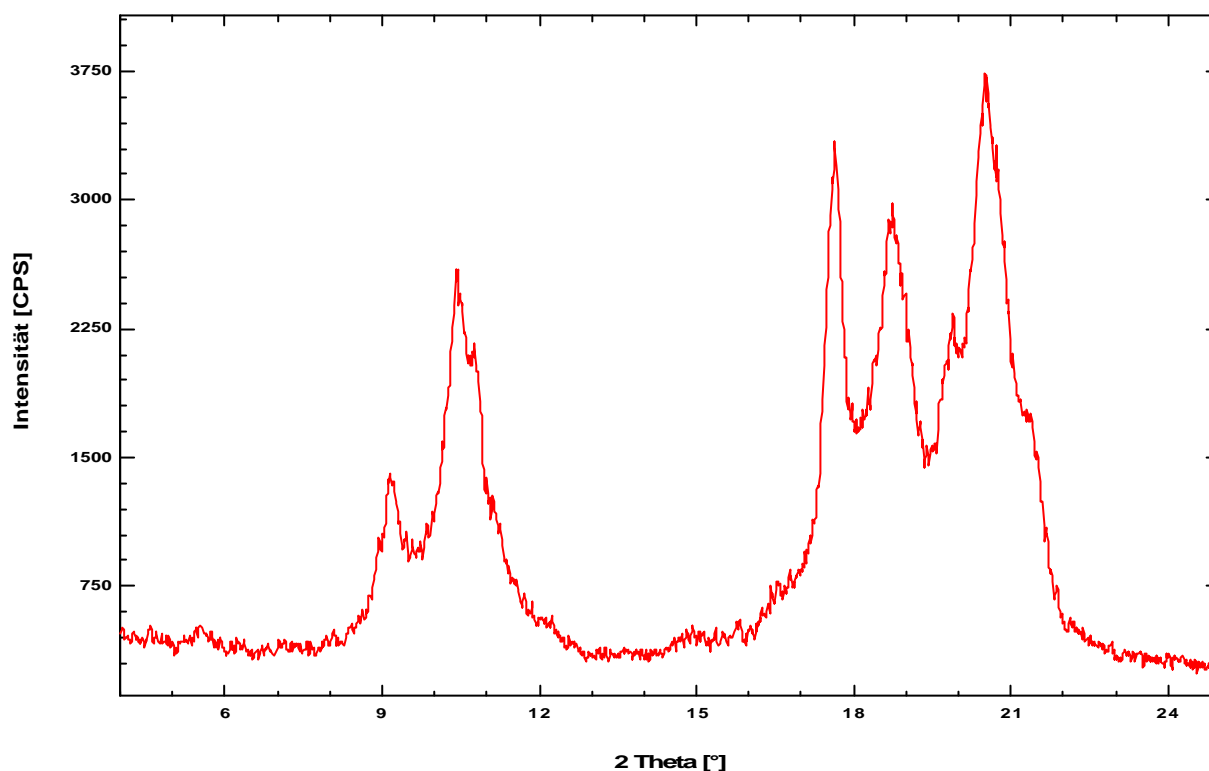


Abb. 8.2: Beugungsdiagramm des aus $C_{60}(SnCl_4)_{2,66}$ zurückgebildeten Fullerenes mit breiten Reflexen. Die Kristallite enthalten noch Gast-Verbindung.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich schwerpunktmäßig mit der Darstellung der Fulleren-Intercalationsverbindung $C_{60}I_4$ aus der Lösung und deren Bildungskinetik sowie mit der Aufklärung der Struktur mittels Rietveld-Verfeinerung.

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass sich bestimmte Lösemittel allein durch das Anrühren eines Gemisches mit Fulleren C_{60} in dessen Gitter einlagern lassen. Es handelt sich um die vier folgenden Lösemittel, in denen Iod gut, aber Fulleren relativ schlecht löslich sind: n-Hexan, Tetrachlormethan, Trichlormethan und Diethylether. Die eingelagerten Lösemittel de-intercalieren jedoch durch Erwärmen im Vakuum wieder, wobei das zurückgebildete Fulleren-Gitter Fehlstellen aufweist, die an den breiten Reflexen im Röntgenbeugungsdiagramm zu erkennen sind. Nur bei der Auslagerung von n-Hexan entsteht wieder das unveränderte Fulleren-Gitter.

Die Darstellung von $C_{60}I_4$ erfolgt aus einer Lösung von Iod in n-Hexan im Temperaturbereich -5 bis 25 °C. Versuche, das Iod aus den anderen drei Lösemitteln einzulagern, verlaufen vergleichsweise sehr langsam oder wie im Falle des Diethylethers nur unter gleichzeitiger Lösemittel-Einlagerung. Die Einlagerung aus n-Hexan führt auch zum höchsten Einlagerungsgrad. Dies kann mit dem chemischen Potential von Iod in den vier Lösemitteln erklärt werden, das sich in der Löslichkeit des Iods widerspiegelt. Bei gleicher Konzentration lässt sich Iod aus dem Lösemittel am vollständigsten einlagern, in dem dessen Löslichkeit am geringsten ist (hohes Potential), nämlich aus n-Hexan.

Es zeigt sich eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Teilchengröße (zunehmender Oberfläche). Durch das Rühren von Fulleren C_{60} im n-Hexan kann eine einheitliche Teilchengröße von 2 bis 4 μm hergestellt werden. Damit erhöht sich die Oberfläche um das 10^4 -fache.

Röntgendiffraktogramme der gebildeten Verbindung in unterschiedlichen Stadien zeigen schon bei kleinen Umsätzen neben den Reflexen des Fulleren-Gitters die Reflexe des hexagonalen Gitters von $C_{60}I_4$ an, die im Verlauf der Reaktion intensiver werden,

während die Fulleren-Reflexe verschwinden. Die Bildung des $C_{60}I_4$ -Gitters erfolgt also ohne Zwischenstufen von außen in das Innere eines Fulleren-Kristallites. Ähnlich der Oxidation von Metallen findet bei der Bildung von $C_{60}I_4$ ein Materialtransport in der kristallinen Phase C_{60} statt. Der Verlauf der Reaktion zeigt jedoch, dass das Iod nicht durch die Produktschicht diffundiert wie von Tammann im Falle der Oxidbildung für den Sauerstoff angenommen wurde. Im Gegensatz zu der Bindung in den Metalloxiden ist die Bindung zwischen Iod und Fulleren schwach. Die eingelagerten Iodmoleküle können ohne großen energetischen Aufwand über die sehr großen leeren Kugelpackungslücken nach Innen rücken, so dass weiteres Iod von der Oberfläche eindringen kann. In solchem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch das Angebot adsorbierter Moleküle bestimmt.

Die Einlagerung von Iod in Fulleren verläuft bis zu einem Sättigungsgrad von etwa 70% nach einer Reaktion erster Ordnung. Die Einlagerungsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Temperatur zu, was formal einer negativen Aktivierungsenergie entspricht. Dieses scheinbar anormale Verhalten erklärt sich über das Vorliegen einer Oberflächenreaktion. Fulleren C_{60} besitzt eine hohe Aktivität, Stoffe aus der Umgebung zu adsorbieren. Mit sinkender Temperatur wird die adsorbierte Menge an der Fulleren-Oberfläche gemäß einem normalen Adsorptionsgleichgewicht größer, was dann zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ein solcher Mechanismus stellt ein vorgelegertes heterogenes Gleichgewicht dar. Der eigentliche Intercalationsprozess besitzt allerdings eine normale, positive Aktivierungsenergie, die sich mit sinkender Temperatur mehr und mehr durchsetzt, weil die Oberflächenbelegung ihrer Sättigung zustrebt.

Die Verlangsamung gegenüber dem Verlauf erster Ordnung ist dadurch bedingt, dass gegen Ende der Reaktion eine Wechselwirkung zwischen besetzten und freien Lücken auftritt, so dass die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Lücke nicht konstant bleibt.

Die Strukturaufklärung der Verbindung $C_{60}I_4$ mittels der Rietveld-Verfeinerungsmethode wurde bisher mit einem hexagonalen Modell der Raumgruppe $P\bar{3}$ durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurden die Positionen der Kohlenstoffatome festgelegt und die Koordinaten von drei Iod-Atomen sowie deren Besetzungszahl verfeinert. Durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe $P\bar{3}$ wurden 18 Positionen in der Elementarzelle partiell mit Iod besetzt, wobei sich eine Summe von 3,83 Iod-Atomen ergab.

Die Röntgendiagramme von nicht vollständig eingelagerten Proben zeigen jedoch, dass bei der Einlagerungsreaktion von Anfang an die Verbindung $C_{60}I_4$ gebildet wird. Die Stöchiometrie $C_{60}I_{3,83}$ kommt durch unverändertes reines C_{60} zustande, das sich auch durch die Restintensität beim Beugungswinkel $10,8^\circ$ bemerkbar macht.

Um unrealistische Festlegungen durch die Raumgruppensymmetrie auszuschließen, arbeiteten wir im triklinen System mit der Raumgruppe P1, welche die Berechnung von nur vier Iod-Positionen in der Elementarzelle gestattet. Die Koordinaten aller 60 Kohlenstoffatome mit einem mittleren C-C-Abstand von 141,5 pm wurden neu berechnet. Für den Fit wurden die Gitterkonstanten a und b gleich gehalten und die Winkel $\alpha = \beta$ mit 90° und $\gamma = 120^\circ$ festgelegt. Damit konnten exakt vier Iod-Positionen mit der Besetzungszahl 1 bestimmt werden. Die eingelagerten I_2 -Moleküle bilden angenähert eine Schicht parallel zur {001}-Ebene des Wirtsgitters. Die Gitterkonstanten der pseudo-hexagonalen Elementarzelle sind $a=b= 996$ pm und $c= 997$ pm.

Der hohe berechnete Debye-Waller-Faktor für Iod deutet darauf hin, dass sich die Ladung in den Lücken auf einen größeren Bereich ausdehnen muß. Aus diesem Grund wurde eine zweite Verfeinerung durchgeführt. Die Lücken wurden mit je zwei Iod-Molekülen belegt, allerdings mit der statistischen Besetzungszahl 0,5, mit der sich wieder die Summenformel $C_{60}I_4$ ergibt. Die nunmehr 8 Atompositionen des Iods bilden ebenfalls eine Schichtstruktur.

Die röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen in der XANES zeigen einen geringen Charge-Transfer von Iod auf Fulleren C_{60} . Die K-Kante vom eingelagerten Iod ist im Vergleich zum elementaren Iod um 0,37 eV zu höherer Energie verschoben. Da das HOMO des Iod-Moleküls ein antibindendes π^* -Orbital ist, verringert sich der Iod-Abstand um 10 pm. Aus der Fourier-Transformierten der EXAFS ergibt sich eine um 20% höhere Koordinationszahl für Iod, die ein Hinweis auf das Vorliegen von I_3 -Struktureinheiten sein könnte. Die Fläche unter der weißen Linie aus den XANES-Daten der L_I -Kante des eingelagerten Iods ist etwas kleiner als die des elementaren Iods. Dies wäre die Folge eines Charge-Transfers vom Fulleren auf das Iod, was im Widerspruch zum elektrophilen Charakter des Fullerens C_{60} und zu unseren eigenen vorher genannten Ergebnissen steht. Diese leichte Diskrepanz ist wahrscheinlich durch eine auswertungstechnische Unsicherheit beim L-Kantenfit verursacht.

Die Indizierung der Röntgendiffraktogramme der Einlagerungsverbindungen der drei restlichen Lösemittel führt zu folgenden Ergebnissen:

Diethylether: monoklines Gitter mit $a = b = 1602 \text{ pm}$, $c = 982 \text{ pm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 120^\circ$

Tetrachlormethan: hexagonales Gitter mit $a = b = 1016 \text{ pm}$, $c = 1070 \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$

Trichlormethan: hexagonales Gitter mit $a = b = 1016 \text{ pm}$, $c = 1009 \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$

Die Einlagerung von Iod aus der Lösung bei kleinen Temperaturen eröffnet die Möglichkeit, auch andere Stoffe aus der Lösung einzulagern. Durch das Anrühren von Fulleren C_{60} im flüssigen Zinn(IV)-chlorid kann direkt eine Einlagerungsverbindung der Stöchiometrie $C_{60}(\text{SnCl}_4)_{2,66}$ dargestellt werden. Aus den Röntgendaten wurde ein triklinen Gitter mit folgenden Parametern indiziert:

$a = 1572 \text{ pm}$, $b = 897 \text{ pm}$, $c = 1310 \text{ pm}$, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 117^\circ$ und $\gamma = 89^\circ$.

Sowohl bei der De-Intercalation von Lösemitteln als auch bei der Auslagerung von Iod und SnCl_4 enthält das zurückgebildete Fulleren-Gitter Fehlernungen. Das Röntgendiagramm enthält dann breite Reflexe, die andererseits als Indiz der erfolgreichen Einlagerung angesehen werden kann.

10 Summary

Structure and Kinetics of Formation of Fullerene $C_{60}I_4$ Intercalation Compounds

This work deals with the synthesis of the fullerene intercalation compound $C_{60}I_4$ from solution and the formation kinetics as well as with the determination of the structure by means of Rietveld refinement.

In preliminary tests we found out that certain solvents can be inserted into the fullerene lattice by merely stirring a mixture of them with fullerene C_{60} . These are the four following solvents in which iodine is well but fullerene is relatively bad soluble: n-hexane, tetrachloromethane, chloroform and diethylether. The intercalated solvents can be deintercalated by warming up in the vacuum, whereby the restored fullerene lattice shows defects which are detected by the broad reflections in the X-ray powder diffraction of the product. Only n-hexane can be deintercalated without any changes in the fullerene lattice.

The synthesis of $C_{60}I_4$ took place from a solution of iodine in n-hexane. Attempts to insert iodine from the other three solvents run, compared with n-hexane, very slowly or as in the case of the diethylether only under simultaneous intercalation of solvent. The intercalation from n-hexane leads to the highest degree of intercalation. This can be explained by means of the chemical potential of iodine that is reflected in its solubility in the four solvents. With the same concentration iodine can be inserted from the solvent in which its solubility is the smallest one (high potential), consequently from n-hexane.

An increase of the reaction rate with decreasing particle size (increasing surface) can be observed. After stirring fullerene C_{60} in n-hexane a uniform particle size from 2 to 4 μm was produced. Thereby the surface increases by a factor of 10^4 .

X-ray powder diffraction of the compound in different stages of formation shows already with small conversions beside the reflections of the fullerene lattice the reflections of the hexagonal lattice of $C_{60}I_4$, which become more intensive in the process of the reaction,

while the fullerene reflections disappear. Thus the formation of the $C_{60}I_4$ lattice takes place without intermediate stages from the outside into the centre of a fullerene crystallite.

Similar to the oxidation of metals a transport of matter into the crystalline phase C_{60} happens at the formation of $C_{60}I_4$. The process of the reaction shows, however, that the iodine is not transported through the product layer by diffusion as assumed for the oxygen by Tammann in the case of the oxide formation. In contrast to the bonding in the metal oxides the bonding between iodine and fullerene is weak. The inserted iodine molecules can move without large energetic activation over the very large holes inward, so that further iodine from the surface can penetrate. In such case the reaction rate is determined only by the concentration of adsorbed molecules.

The intercalation of iodine into fullerene runs up to a degree of saturation of approximately 70% in accordance with a first order reaction. The intercalation rate increases with decreasing temperature. This apparently abnormal behavior can be explained by means of a surface reaction. Fullerene C_{60} shows a high activity to adsorb materials. With decreasing temperature the adsorbed quantity upon the fullerene surface gets larger in accordance with a normal adsorption equilibrium, which leads to a higher reaction rate. Such a mechanism represents a preceding heterogeneous equilibrium. The actual intercalation process shows a normal positive activation energy, which dominates more and more with decreasing temperature because the surface covering approaches its constant value of saturation.

The deviation in relation to the first order formalism is due to the fact that towards the end of the reaction an interaction between filled and free holes occurs, so that the probability of occupation of a hole does not remain constant.

The structure determination of the compound $C_{60}I_4$ by means of the Rietveld refinement method has been carried out previously with a hexagonal model based on the space group $P\bar{3}$. With this procedure the positions of the carbon atoms were determined and the coordinates of three iodine atoms as well as their occupation number were refined. By the symmetry operations of the space group $P\bar{3}$ eighteen positions in the elementary cell are filled partially with iodine, whereby a total number of 3,83 iodine atoms results.

X-ray powder diffraction of partly intercalated samples shows, however, that the definite compound $C_{60}I_4$ is formed from the beginning. The stoichiometry $C_{60}I_{3,83}$ results by unchanged pure C_{60} , also detectable by the remainder intensity at the diffraction angle 10.8° .

In order to exclude unrealistic fixings by the space group symmetry, we operated in the triclinic system with the space group P1, which permits the calculation of only four iodine positions in the elementary cell. The coordinates of all 60 carbon atoms with a middle CC-distance of 141,5 pm were again calculated. To fit the lattice parameters a and b were set equal to each other and the angles $\alpha = \beta$ with 90° and $\gamma = 120^\circ$ were fixed. Thus accurately four iodine positions with the occupation number 1 could be determined. The intercalated I_2 -Molecules form approximately a layer parallel to the {001} planes of the host lattice. The pseudo-hexagonal lattice parameters of $C_{60}I_4$ are: $a=b= 996$ pm and $c= 997$ pm.

The high value of the calculated Debye Waller factor for iodine points on the fact that the charge must be distributed over a larger area. Therefore a second refinement was performed. The sites were occupied statistically with two iodine Molecules but now with the occupation number of 0.5 that results in the sum formula $C_{60}I_4$ again. Now 8 atomic positions of the iodine form also a plane structure.

The X-ray-absorption-spectroscopic measurements show a small charge transfer from iodine onto fullerene C_{60} . The K-edge E_0 of the intercalated iodine is shifted to higher energies ($\Delta E_0 = 0,37$ eV), as compared to elementary iodine. The removal of electron density away from the antibonding π^* orbital (HOMO) of the iodine leads a shortening of I-I distance by 10 pm. The Fourier-transformed EXAFS results in an increase of the coordination number for iodine by around 20%, which could indicate the existence of I_3 structure units. The area under the white line of the XANES spectra of the L_1 -edge of the intercalated iodine is somewhat smaller compared to elementary iodine. This would be the result of a charge transfers from the fullerene to iodine, which is inconsistent with the elektrophilic character of the fullerene C_{60} as well as our own results mentioned before. This slight discrepancy is probably caused by an analysis-technical uncertainty of the I-edge fitting procedure.

Indexing of X-ray powder diffractograms of the intercalated compounds of the three remaining solvents leads to the following results:

Diethylether: monoclinic lattice

with $a = b = 1602$ pm, $c = 982$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 120^\circ$

Tetrachloromethane: hexagonal lattice

with $a = b = 1016$ pm, $c = 1070$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$

Chloroform: hexagonal lattice

with $a = b = 1016$ pm, $c = 1009$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$

The intercalation of iodine from the solution at low temperatures opens the possibility to intercalate also other materials. An intercalation compound with the stoichiometry $C_{60}(SnCl_4)_{2,66}$ can be obtained directly by stirring fullerene C_{60} in liquid tin(IV) chloride. The X-ray powder data can be indexed in terms of a triclinic lattice with the following parameters: $a = 1572$ pm, $b = 897$ pm, $c = 1310$ pm, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 117^\circ$ and $\gamma = 89^\circ$.

The fullerene lattice restored by de-intercalation inserted iodine as well as $SnCl_4$ shows defects. The X-ray diffractogram contains then broad reflections, which on the other hand can be regarded as indication of the successful intercalation.

11 Literaturverzeichnis

- AAA90 H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriber, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, 94, 8630 (1990).
- A90 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim
- AHHT80 E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* 21, 1137 (1980)
- B92 T. Braun, *Angew. Chem.*, 104, 602 (1992)
- BBF93 Z. Belahmer, . Bernier, L. Firlej, J. M. Lambert, M. Ribet, *Physical Review B*, 47, 23, 980 (1993)
- BG73 D.A. Bochvar, E.G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*. 209, 610 (1973), English translation *Proc. Acad. Sci. USSR*, 209, 239 (1973)
- BL71 W.E. Barth, R.G. Lowton, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1730 (1971)
- BLM91 Y.K. Bae, D.C. Lorents, R. Malhotra, C.H. Becker, D. Tse, L. Jusinski, *In Materials Research Society Symposium Proceedings*, 733 (1991)
- BPK92 P. Bhyrappa, A. Penicaud, M. Kawamoto, C.A. Reed, *J. Chem. Soc.*, 936 (1992).
- BRKDF92 H. D. Beckhaus, C. Röchard, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.*, 104, 69 (1992)
- BTH92 P. R. Buseck, S. J. Tsipurski, R. Hettich, *Science*, 257, 215 (1992)
- BVR94 H. D. Beckhaus, S. Verevkin, C. Röchard, F. Diederich, C. Thilgen, H. U. ter Meer, H. Moon, W. Müller, *Angew. Chem.*, 106, 1033 (1994)
- C93 R. F. Curl, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 343, 19 (1993)
- CBC91 D.M. Cox, S. Behal, K. Creegan, M. Disko, C.S. Hsu, D. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R.D. Sherwood, P. Tindall, D. Fischer, G. Meitzner, *In Materials Research Society Symposium Proceedings*. p. 651 (1991)
- CGH91 Y. Chai, T. Guo, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smally, *J. Phys. Chem.*, 95, 7564 (1991)

- CNA92 T.M. Chang, A. Naim, S. N. Ahmed, G. Goodloe, P. B. Shevlin,
J. Am. Chem. Soc. , 114, 7603 (1992)
- CS 88 R.F. Curl, R. E. Smally, Science (Washington DC),242, 1017 (1988)
- CS88 R.F. Curl, R.E. Smalley, Science, 242, 1017 (1988)
- CST92 D.M. Cox, R.D. Sherwood, P. Tindall, K.M. Greegan, W. Anderson,
D.J. Martella, Fullerenes, Hammond & Kuck,
ACS Symposium Series, 481, 117 (1992)
- CTA93 L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener, R. E. Smalley,
J. Phys. Chem. , 97, 8696 (1993)
- CZC95 J. Chen, H. Zhang, B. Chen, S. Peng, N. Ke, S. P. Wong,
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 359, 443 (1995)
- D81 R.A. Davidson, Theor. Chim. Acta., 58, 193 (1981)
- DBW93 T. K. Daly, P. R. Buseck, P. Williams, C. F. Lewis,
Science, 259, 1599 (1993)
- DDP81 T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powes, R.E. Smalley,
J. Chem. Phys., 74, 6511 (1981)
- DFR97 R. J. Doome, A. Fonseca, H. Richter, J. B. Nagy, P. A. Thiry,
A. A. Lucas, J. Phy. Chem. Solids, 58, 11, 1893 (1997)
- DKN97 J. Dumschat, S. N. Kolesnik, G. Nowitzke, K. Herein, Y. S. Grushko,
G. Wortmann, J. Phys. IV France, 7, 649 (1997)
- DKR97 V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov,
R. Céolin, H. Szwarc, Carbon, 53, 6, 735 (1997)
- DW91 F. Diederich, R. L. Whetten, Angew. Chem., 103, 695 (1991)
- EH87 V. Elser, R.C. Haddon, Nature, 325, 792 (1987)
- ETT92 T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki,
Chem. Phys. Lett. , 191, 336 (1992)
- F79 J. E. Fischer, intercalated Layer Materials, (Reidel, Dordrecht, 1979)
- F93 J. E. Fischer, Materials Science and Engineering, B19, 90 (1993)
- FH93 J. E. Fischer, P. A. Heiney, J. Phys. Chem. Solids, 54, 1725 (1993)
- FLZ90 P.W. Fowler, P. Lazzeretti, R. Zanasì,
Chem. Phys. Lett. 165, 79 (1990)

- FS92 J. Fink, E. Sohmen, Phys. Bl., 48, 11 (1992)
- FSM91 R.M. Fleming, T. Siegrist, P.M. March, B. Hessen, A.R. Kortan, D.W. Murphy, R.G. Haddon, Cluster and Cluster-Assembled Materials, 691, MRS Symposia Proceeding 206 (1991)
- GBH92 A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, Angew. Chem. , 104 , 666 (1992)
- GGD92 S.M. Gorun, M.A. Greaney, V.W. Day, C.S. Day, R.M. Upton, C.E. Briant, Fullerenes, Hammond & Kuck, ACS Symposium Series, 481, 48 (1992)
- GH93 T. Grösser, A. Hirsch, Angew. Chem. , 105, 1390 (1993)
- GKG91 Y. Guo, N. Karasawa, W.A. Goddard, Nature, 351, 464 (1991)
- GLH87 P. Gerhardt, S. Löffler, K. -H. Homann, Chme. Phys. Lett. 137, 306 (1987)
- H91 R. C. Haddon et al. , Nature, 350, 320 (1991)
- He91 A. F. Hebard et al. , Nature, 350, 600 (1991)
- H92 P. A. Heiney, J. Phys. Chem. Solids, 53, 11, 1333 (1992)
- H93 R. C. Haddon, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A , 343, 53 (1993)
- H94 Andreas Hirsch, The Chemistry of the Fullerenes, Organic Chemistry Monograph Series, Thieme, 1994
- H98 K.-H. Homann, Angew. Chem. 110, 2572 (1998)
- Ha65 N. B. Hannay et al. , Phys. Rev. Lett., 14, 225 (1965)
- HBR86 R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, Chem. Phys.Lett., 125, 459 (1986)
- HCC90 R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.f. Curl, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. 94, 8634 (1990)
- HCC91 R.E. Haufler, Y. Chai, L.P.F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, R.E. Smalley, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 206 , 627 (1991)
- HDD93 A. Hamwi, G. Dondainas, J. Dupuis , Molecular Crystals and Liquid Crystals (1993)

- HE90 W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman,
Dusty Objects in the Universe, Kluwer, Dordrecht (1990)
- HFM91 P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow,
A.M. Dennenstein, J.P. McCauley, A.B. Smith,
Phys. Rev. Lett., 66, 2911 (1991)
- HLM92 J. B. Howard, A. L. Lafleur, Y. Makarovski, S. Mitra, C. J. Pope,
T. K. Yadav, Carbon, 30, 1183 (1992)
- HML91 J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander,
Science, 252, 312 (1991)
- HML91 J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist,
J. Am. Chem. Soc. , 113, 9394 (1991)
- HMM91 J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makrovsky, A.L. Lafleur,
M.E. Johnson, Nature, 352, 139 (1991)
- I91 Z. Iqbal, et al. , Science, 254, 826 (1991)
- IJK95 S. Isoda, T. Itoh, H. Kurata, T. Kobayashi,
Fullerene Sci. Technol., 3(5), 587 (1995)
- INN97 T. Itoh, S. Nitta, S. Nonomura,
J. Phys. Chem. Solids, 58, 1741 (1997)
- J00 G. Job, persönliche Mitteilung
- J66 D.E.H. Jones, New Sci., 32, 245 (1966)
- K82 H.W. Kroto, Chem. Soc. Rev., 11, 435 (1982)
- K85 H. W. Kroto, J. Am. Chem. Soc., 107, 7779 (1985)
- K88 H.W. Kroto, Science, 242, 1139 (1988)
- KAB91 H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, Chem. Rev. , 91, 1213 (1991)
- KAK92 M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Kawamura, H. Shinohara, H. Sato,
Y. Saito, Solid State Commun., 81, 93 (1992)
- KAK93 M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Kawamura, H. Shinohara, H. Sato,
Y. Saito, Mater. Sci. Eng. B, 19 (1-2),100 (1993)
- KB76 J.M. Kauffman, C.O. Bokmann, J. Chem. Edu., 53, 33 (1976)
- KF92 W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, Phiu Z, 105 (1992)

- KHO85 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature, 318, 162 , (1985)
- KI93 K. Kaneko , C. Ishii, J. Phys. Chem. , 97, 6764 (1993)
- KK94 H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5. Auflage, Vieweg (1994)
- KKW91 A. Koch, K.C. Khemani, F. Wudl, J. Organic Chem., 56, 4543 (1991)
- KLF90 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature, 347, 354 (1990)
- KM88 H.W. Kroto, K. McKay, Nature 331, 328 (1988)
- KSH85 W. Krätschmer, N. Sorg, D.R. Huffman, Surf. Sci. 156, 814 (1985)
- KSS91 K. Kikuchi, S. Suzuki, K. Saito, H. Shiromaru, I. Ikemoto, Y. Achiba, A. Zakhidov, A. Ugawa, K. Imaeda, H. Inokuchi, K. Yakushi, Physica C, 185-189, 415 (1991)
- L79 S. Lefrant, Solid State Commun., 29, 191 (1979)
- L94 Karin Lochte, Dissertation, Hamburg (1994)
- LA87 H.P. Lüthi, Almlöf, J. Chem. Phys. Lett., 135, 357 (1987)
- LN91 D.L. Lichtenberger, K.W. Nebensny, et al. , Chem. Phys. Lett. 176, 203 (1991)
- LS90 L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld Method, J. Appl. Cryst. 23, 246 (1990)
- LSM92 L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli, A computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure, J. Appl. Cryst. 25, 459 (1992)
- LVR87 S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, Chem. Phys. Lett., 137, 501 (1987)
- M96 T. A. Murphy et al., Phys. Rev. Lett., 77, 1075 (1996)
- MB90 G. Meijer, D. S. Bethune, J. Chem. Phys., 93, 7800 (1990)
- MHS92 A. Mittelbach, W. Hönle, H.G. v. Schnering, J. Carlsen, R. Janiak, H. Quast, Angew. Chem. 104, 1681 (1992)
- MG84 A. A. Matnishyan, L. S. Grigoryan, Mater. Sci., 10, 181 (1984)
- MM79 W. Metz, H. Meyer-Spache, Synth. Met. , 1, 53 (1979)

- MNB91 B. Morison, P. P. Newcomer, R. J. Baughman, E. L. Venturini,
D. Loy, J. F. Schirber, *Physica C*, 184, 21(1991)
- MRF92 D.W. Murphy, M.J. Rosseinsky, R.M. Fleming, R. Tycko,
A.P. Ramirez, R.C. Tully, R.E. Walstedt,
J. Phys. Chem. Solids, 53, 1321 (1992)
- MS77 W. Metz, L. Siemsgluess, *Mater. Sci. Eng.* , 31,119 (1977)
- MS78 W. Metz, L. Siemsgluess, *Carbon*, London, 16, 303 (1978)
- MS82 W. Metz, G. Schoppen, *Carbon* 82 , London, Ext. Abstr. , 64 (1982)
- NS86 M.D. Newton, R.E. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2469 (1986)
- OK71 E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 25, 854-863 (1970)
Chem. Abstr., 74, 75698v (1971)
- PB23 N.B. Pilling, R.E. Bedworth, *J. Inst. Metals* 29, 529 (1923)
- PCW92 D.H. Parker, K. Chatterjee, P. Wurz, K.R. Lykke, M.J. Pellin,
L.M. Stock, J. Hemminger, *Carbon*, 30, 1167 (1992)
- PCK96 N. G. Park, S.W. Cho, S. J. Kim, J. H. Choy,
Chem. Mater., 8, 324 (1996)
- PJ92 G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.*, 104, 240 (1992)
- PVW91 L.S.K. Pang, A.N. Vassallo, M.A. Wilson, *Nature*, 352, 480 (1991)
- PWC91 D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hurst,
M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock,
J. Am. Chem. Soc. , 113, 7499 (1991)
- RA90 J.J. Rehr, R.C. Albers, *Phys. Rev. B* 41, (12), 8139 (1990)
- RMF92 M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.M. Fleming, R. Tycko,
A.P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh, S.E. Barrett,
Nature, 356, 416 (1992)
- RMH92 R.S. Ruoff, R. Malhorta, D.L. Huestis, D.S. Tse, D.C. Lorents,
Nature, 356, 416 (1992)
- RTM93 R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents,
J. Phys. Chem. , 97, 3379 (1993)
- S71 H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustan
des*, Verlag Chemie (1971)
- S86 S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, 130, 545 (1986)

- S97 M. Shamsrizi, Dissertation, Hamburg (1997)
- SBB93 Schlögl, Z. Belahmer, P. Bernier, L. Firlej, J. M. Lambert, M. Ribet, *Physical Review B* , 47, 23 ; 15980 (1993)
- SBT92 W.A. Scrivens, P.V. Bedworth, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7917 (1992)
- Sc92 Helmut Schwarz, *Angew. Chem.*, 104 , 301 (1992)
- Sc93 H. Schwarz, *Angew. Chem.*, 105, 1475 (1993)
- SGZ97 Y. Shi, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *Carbon*, 35, 6, 767 (1997)
- SM89 Z. Slamina, et al. *J. Molec. Struct.*, 202, 169 (1989)
- Sm90 R. E. Smally, *J. Phys. Chem.* , 94, 8634 (1990)
- Sm93 R. E. Smally, *Acc. Chem. Res.* , 25, 98 (1993)
- SN88 R.E. Stanton, M.D. Newton, *J. Phys. Chem.*, 92, 2143 (1988)
- SS63 *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, H. Stehen , T. Stephen, Pergamon Press (1963)
- SSS91 H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Takayama, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Phys. Chem.* 95, 8449 (1991)
- T20 G. Tammann, *Z. anorg. allg. Chem.* 111, 78 (1920)
- T91 R. Tycko et al. , *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1886 (1991)
- T96 R. Tellgmann, et al., *Nature*, 382, 408 (1996)
- THA90 R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc.* , *Chem. Commun.* 1423 (1990)
- TLK93 R. Taylor, G. L. Langley, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature*, 366, 728 (1993)
- TTK90 J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *J. appl. Phys.*, 29, 125 (1990)
- WAA91 R.L. Whetten, M.M. Alvarez, S.J. Anz, K.E. Shriver, R.D. Beck, F.N. Diederich, Y. Rubin, R. Ettl, C.S. Foote, A.P. Darmanyan, J.W. Arbogast, In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 639 (1991)
- WBG92 H. Werner, D. Bublak, U. Göbel, B. Henschke, W. Bensch, R. Schlögl, *Angew.Chem.* , 104, 7 , 909 (1992)

- WBS92 H. Werner, W. Bensch, R. Schlögl, Solid State Commun. (1992)
- WFN91 G. Wortmann, J. Freund, G. Nowitzke, J. Dumschaft, H. Werner, R. Schlögl, HASYLAB Jahresbericht, 195 (1991)
- WH88 D.E. Weeks, W.G. Harter, Chem. Phys. Lett., 144, 366 (1988)
- WH89 D.E. Weeks, W.G. Harter, J. Chem. Phys., 90, 4744 (1989)
- WJG87 Z.C. Wu, D.A. Jelski, T.F. George, Chem, Phys. Lett., 137, 291 (1987)
- WM 96 A. Weston, M. Murthy, Carbon, 34, 10, 1267 (1996)
- XAE93 Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. , 115, 9818 (1993)
- XPE92 Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. ,114, 3978 (1992)
- YB91 C.S. Yannoni, P. Bernier, et al. , J. Am. Chem. Soc., 113, 3190 (1991)
- YB91 C.S. Yannoni, P. Bernier, et al. , J. Am. Chem. Soc., 113, 3190 (1991)
- YBL95 Ya-Ping, S. ; Bin, M.; Lawson, G.E., Chemical Physics Letters, 233, 1, 57 (1995)
- YKE92 K. Yoshie, S. Kasuya, K. Eguchi, T. Yoshida, Appl. Phys. Lett., 61, 2782 (1992)
- YOA71 Z. Yoshida, E. Osawa, Aromaticity, pp. 174 Kagakudojin, Kyoto (1971)
- Z86 Q.L. Zhang, et al. , J. Phys. Chem. 90, 525 (1986)
- ZCF92 Q. Zhu, D.E. Cox, J.E. Fischer, K. Kniaz, A.R. McGhie, O. Zhou, Nature, 355, 712 (1992)
- ZFC91 O. Zhou, J.E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A.B. Smith, D.E. Cox, Nature , 351, 462 (1991)
- ZZ93 Th. Zenner, H. Zabel, J. Phys. Chem., 97, 8690 (1993)

Anhang

Chemikalienverzeichnis

Name	Hersteller	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Fulleren C ₆₀	Hoechst	Xn	36/37/38-40	22-26-36/37
Iod	Merck	Xn	20/21	23-25
n-Hexan	Merck	F, Xn	11-20-48	9-16-24/25-29-51
Trichlormethan	Merck	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Tetrachlorkohlenstoff	Merck	T, N	23/24/25-40-48/23-59	23-36/37-45-59-61
Diethylether	Merck	F ⁺	12-19	9-16-29-33
Toluol	Merck	F, Xn	11-20	16-25-29-33
Natriumthiosulfat	Merck	-	-	-
Zinn(IV)-chlorid	Merck	c	34-37	7/8-26-45

Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Metz, für die wissenschaftliche Betreuung der vorliegenden Arbeit und für seine stete Bereitschaft zu Hilfe, Beratung und Diskussion.

Herrn Prof. Dr. Lechert danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises gebührt mein besonderer Dank für die stete Hilfsbereitschaft und die ausgesprochen gute Atmosphäre in der Gruppe. Alle trugen durch viele fachliche und persönliche Gespräche zum Gelingen dieser Arbeit bei. In alphabetischer Reihenfolge seien genannt: Dr. Joachim Ehrich, Dr. Hans-Peter Eickhoff, Dr. Michael Fröba, Dr. Karin Lochte, Dr. Thorsten Ressler, Nina Schober, Britta Scholze, Frank Schulz, Erdmute Seemann, Dr. Mojtaba Shamsrizi und Silvester Twumasi.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt danke ich für die Fertigstellung des Fulleren-Generators. Darüber hinaus danke ich den Glastechnikern Herrn Zacharek und Herrn Gehring für die zügige Anfertigung der Glasapparaturen.

Meiner Frau Christine danke ich für ihre grenzenlose Geduld und Rücksichtnahme und stetige Unterstützung während des Fortgangs dieser Arbeit.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Dr. Baermann für die vielfältige Unterstützung, und Herrn Dr. Klaska für die Einführung in die Rietveld-Methode.

Mein Dank gilt auch jenen Studenten, die im Rahmen ihrer Praktika im Institut für Physikalische Chemie viel zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Familienname : Alidoosti
Vorname : Mehdi
Geboren am/in: 05.03.1958 in Varamin / Iran
Staatsangehörigkeit : iranisch
Familienstand : verheiratet

Bildungsweg

09.64 - 06.70 Grundschohle Varamin
09.70 - 06.76 Gymnasium Varamin
06.76 Abitur
02.77 - 02.79 Militärdienst in Teheran
07.79 Einreise in die Bundesrepublik Deutschland
07.79 - 04.80 Erlernen der deutschen Sprache an der
Fachhochschule Köln
05.80 - 10.81 Studienkolleg Hamburg
04.82 - 04.86 Grundstudium der Chemie an der Universität
Hamburg
04.86 - 11.91 Hauptstudium der Chemie an der Universität
Hamburg
11.91 Diplom im Fach Chemie
06.92 Beginn der Promotion in der physikalischen
Chemie "Struktur und Bildungskinetik von Inter-
calationsverbindungen des Fullerenes C₆₀"

Berufspraxis

11.90 - 06.92 studentische Hilfskraft, geochemisches Labor
des Geologischen Landesamtes Hamburg
04.91 - 09.98 Lehraufträge im Chemiepraktikum für Medizin-
studenten an der Universität Hamburg
Seit 06.92 Teilzeitbeschäftigung,
Firma Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik

Hamburg, 25.10.2000