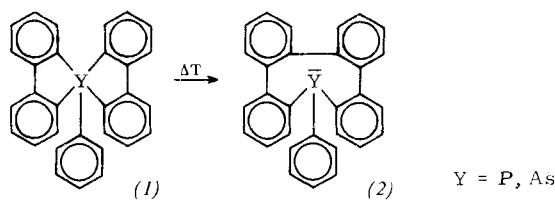


einigen hundert Å-Einheiten langen Stäbchen gebildeten Stäbchen-Ketten der Form A handelt es sich wahrscheinlich um ein Block-Mischpolymerisat, in dem die D- und L-Monomeren-Sequenzen alternieren. In erster Näherung kann man annehmen, daß die starren Stäbchen der Form B ein Gemisch aus Polybenzyl-L- und Polybenzyl-D-glutamat sind.

[VB 797]



Methanol-Luftsauerstoff-Elemente

W. Vielstich, Bonn

GDCh-Ortsverband Bonn, am 28. Januar 1964

Neben Glykol und Glycerin kann vor allem Methanol (einschließlich seiner Folgeprodukte) als flüssiger Brennstoff für galvanische Brennstoffelemente verwendet werden. Derartige Elemente eignen sich vor allem für die wartungsfreie Energieversorgung von Signalanlagen, Funkstationen, Notstrom-Aggregaten usw.

Die Arbeitsspannung liegt bei Zimmertemperatur zwischen 0,5 und 0,8 Volt. Pro Mol Methanol konnten bis zu 145 Ah entnommen werden (theoretischer Wert beim Umsatz bis zum Carbonat etwa 160 Ah). Somit ist es möglich, pro Liter Brennstoff-Elektrolytgemisch bis zu 1000 Ah zu speichern. Wichtig für die Praxis ist eine „harte Kennlinie“ (d. h. ein flacher Verlauf der Klemmenspannung als Funktion der Zeit oder der Methanol-Konzentration). Dies kann durch entsprechende Auswahl von Katalysatoren und Elektrolytzusammensetzung zwischen -10 und +30 °C erreicht werden.

Durch Aufnahme von Strom/Spannungs-Diagrammen mit der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode wurden Aufschlüsse über Einzelschritte erhalten. Bei der anodischen Oxydation von Ameisensäure an Platin (saurer Elektrolyt) werden im Potentialbereich zwischen + 300 und + 600 mV gegen Wasserstoff Formiat-Radikale gebildet, die durch Adsorption an der Oberfläche die Elektrode passivieren. Die Bildung von Oxalat oder Kohlenmonoxid konnte ausgeschlossen werden.

Giner [1] beobachtete bei Bespülung einer Platin-Elektrode mit CO₂ im Potentialbereich 0 < φ < + 300 mV gegen Wasserstoff die Belegung der Elektrode mit einem oxydierbaren Reaktionsprodukt. Es konnte nun gezeigt werden, daß es sich auch hierbei um adsorbierte Formiat-Radikale und nicht um CO handelt.

[VB 792]

Neue Verbindungen aus Pentaaryl-Derivaten der Elemente der 5. Hauptgruppe

D. Hellwinkel, Heidelberg

Colloquium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, am 27. Januar 1964

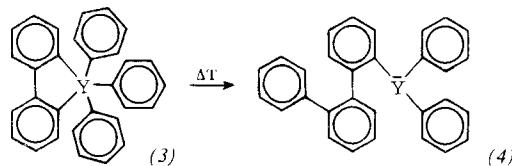
Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran(arsen) (1) und Triphenyl-biphenylen-phosphoran(arsen) (3) [2] erleiden interessante thermische Umwandlungen. Unter Lösen zweier Kohlenstoff-Heteroelement-Bindungen und Neuknüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Valenz bilden sich tertiäre Phosphine und Arsine (2) bzw. (4).

Bei der Thermolyse von Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran (1) (Y = P) zu Phenyl-o-quaterphenylen-(2,2'')-phosphin (2) (Y = P) konnte eine Intermediärstufe, eine Molekülverbindung aus Phosphoran und Phosphin, gefaßt werden.

Elektrophile Agentien führten mit (1) stets zur Spaltung einer Biphenylen-Y-Bindung zu (5). Bemerkenswert ist die

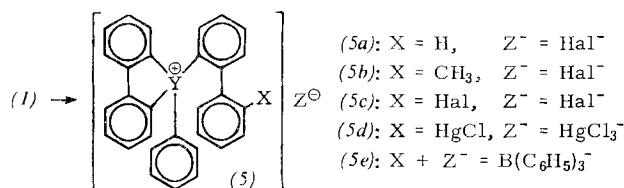
[1] *J. Giner*, *Electrochim. Acta* 8, 857 (1963); 9, 63 (1964).

[2] *G. Wittig u. E. Kochendörfer*, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958); *G. Wittig u. D. Hellwinkel*, *Angew. Chem.* 74, 76 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 53 (1962).

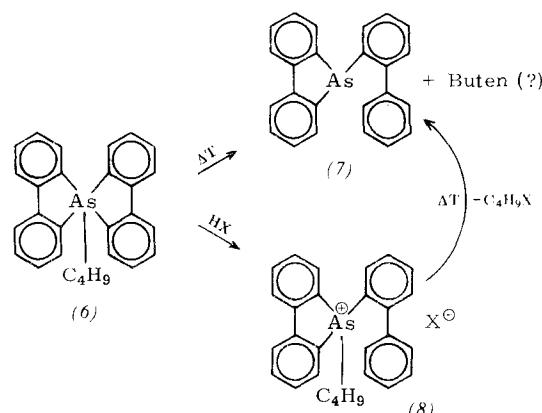


elektrophile Reaktionsbereitschaft des HgCl₂, die sich auch in der glatten Reaktion mit Pentaphenyl-phosphoran, -arsen und -antimon zu (C₆H₅)₄Y⁺HgCl₃⁻ ausdrückt.

In der Arsen-Reihe war es möglich, durch Reaktion der Spiro-bis-biphenylen-aronium-Halogenide [3] mit Methylolithium, Äthyllithium und Butyllithium Methyl-, Äthyl- und Butyl-bis-biphenylen-arsene darzustellen. Auch hier konnten bei thermischer Behandlung sowie mit elektrophilen Reagentien charakteristische Umwandlungen beobachtet werden [z. B. (6) in (7) bzw. (8)].



Methyl-bis-biphenylen-arsen reagierte mit Butyllithium zu Butyl-bis-biphenylen-arsen. Inwieweit hexavalente Übergangsstadien beteiligt sind, wird untersucht.



Zur Darstellung optisch aktiver pentavalenter Arsen-Verbindungen ließ man rechts- bzw. linksdrehendes Spiro-bis-4-methyl-biphenylen-aronium-jodid mit Phenyllithium reagieren. Es konnte jedoch nur racemisches Phenyl-bis-4-methyl-biphenylen-arsen isoliert werden.

Nach Röntgenstrukturanalysen bildet Pentaphenyl-antimon eine tetragonale Pyramide [4]; Pentaphenyl-phosphoran liegt als trigonale Bipyramide vor [5]; Phenyl-bis-biphenylen-antimon erwies sich ebenfalls als trigonal-bipyramidal [6].

[VB 801]

[3] *G. Wittig u. D. Hellwinkel*, *Angew. Chem.* 74, 782 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 598 (1962).

[4] *P. J. Wheatley*, *Proc. chem. Soc. (London)* 1962, 251.

[5] *P. J. Wheatley*, Persönliche Mitteilung.

[6] *J. Weiss*, Persönliche Mitteilung.