

Bindungsisomerie bei Sulfonato-Komplexen von Übergangsmetallen

Von *Ekkehard Lindner, Ingo-Peter Lorenz* und *Günter Vitzthum*^[*]

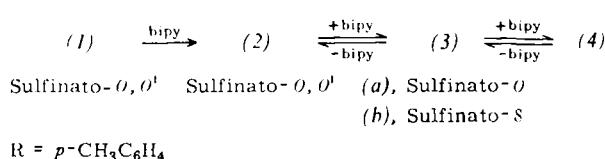
Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß sich Sulfinato-Komplexe besonders gut als Modellverbindungen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen eignen^[1]. Wir haben nun an derartigen Fe^{II}-Komplexen erstmals eine echte Bindungsisomerie mit den ambivalenten RSO₃[−]-Liganden beobachtet.

In deutlicher Abhängigkeit vom Lösungsmittel erhält man bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SR})_2(\text{OH}_2)_2$ (1)^[2] mit 2,2'-Bipyridyl (=bipy) in Tetrahydrofuran ausschließlich $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SR})_2\text{bipy}$ (2)^[3], in Pyridin $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SR})_2(\text{bipy})_2$ (3) und in Wasser quantitativ ionisches $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{O}_2\text{SR})_2$ (4):

Zusammensetzung und Struktur von (3a) und (3b) ergeben sich durch Elementaranalysen, IR- und Mößbauer-Spektren. Für die O- bzw. S-Verknüpfung in diesen Komplexen spricht insbesondere auch die Lage der SO_2 -Valenzschwingungen (vgl. Tabelle) [4].

Die an (3b) beobachtete Frequenzaufspaltung von ν_{as} - und $\nu_s(SO_2)$ deutet auf *cis*-Stellung des Sulfinato-Liganden hin. Aus den Mößbauer-Spektren geht hervor, daß bei (3a) ein Quintett-(magnetisch normales Verhalten) und bei (3b) ein Singulett- oder Triplet-Grundzustand (magnetisch anomales Verhalten) vorliegt. Echte Bindungsisomere waren bisher lediglich an wenigen Bcispiele wie Thio- und Seleno-cyanato- oder Nitrito-Komplexen nachgewiesen worden.

Eingegangen am 11. Dezember 1970 [Z 345]



(3) entsteht in Pyridin bei 115°C als Sulfinato-S-Komplex (Ausb. 15%). Behandelt man (4) mit siedendem, wasserfreiem Aceton unter Stickstoff in einer Durchflußextraktionsfritte so lange bis das Aceton farblos abläuft (ca. 1 Std.), so bleibt auf der Fritte in 93-proz. Ausbeute schwarzviolettes $\text{Fe}(\text{OS(O)R})_2(\text{bipy})_2$ (3a) zurück, während sich im Filtrat das tiefrote bindungsisomere $\text{Fe}(\text{S(O}_2\text{)}\text{R})_2(\text{bipy})_2$ (3b) in 7-proz. Ausbeute abscheidet. Bei länger dauernder Extraktion bildet sich schließlich reversibel paramagnetisches blaues (2).

(3a) wandelt sich bei 115°C in Pyridin oder bei seinem Schmelzpunkt, $F_p = 175^\circ\text{C}$, irreversibel in das thermodynamisch stabilere (3b), $F_p = 75^\circ\text{C}$, um.

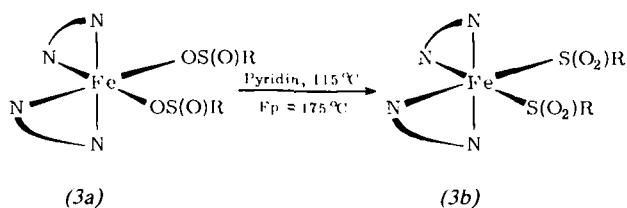


Tabelle. SO₂-, Fe-O- und Fe-S-Valenzschwingungen (in cm⁻¹) der Komplexe (3a) und (3b).

(3a)	(3b)
1054 sst v 918 sst v	(SO) ,,(SOFe)
	1219 sst 1199 sst
	} v _s (SO ₂)
448 m 354 m	1034 m 1012 m
	} v _s (SO ₂)
	368 s-m 290 s-m
	} v(Fe-S)

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. I.-P. Lorenz und
 Dr. G. Vitzthum
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Erlangen-Nürnberg
 8520 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] E. Lindner u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 82, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 308 (1970).
 - [2] E. Lindner, G. Vitzthum u. H. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 122 (1970).
 - [3] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4062 (1969).
 - [4] G. Vitzthum u. E. Lindner, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. im Druck.

Wolframcarbid als Anodenmaterial für Brennstoffzellen

Von Detlef Baresel, Winfried Gellert, Jürgen Heidemeyer und
Peter Scharner^[*]

Pohl und Mitarbeiter^[1] fanden, daß Wolframcarbid (WC) ein ausreichend aktiver Katalysator für die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff im sauren Medium ist. Sandstede und Mitarbeiter^[2] konnten Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Hydrazin und Kohlenmonoxid an WC oxidieren, allerdings nur mit geringen Stromdichten.

Wir gingen bei der Herstellung von WC nicht vom Metallpulver, sondern von Wolframoxiden aus, die mit kohlenstoffhaltigen, gasförmigen Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n} , C_nH_{2n+2}) oder Kohlenmonoxid (CO), umgesetzt wurden. Das Wolframoxid wurde in sehr oberflächenreicher und oberflächenaktiver Form aus wässriger Lösung gefällt, mit Oxalsäurepulver gemischt, in die gewünschte Form gepreßt und bei Temperaturen unter 750°C in 2 bis 8 Stunden zur WC-Elektrode carbiert. Bis zu Elektrodendurchmessern von 25 mm war kein Stützgerüst erforderlich. Bei Vergrößerung der Fläche ($>10\text{ cm}^2$) und Verringerung der Dicke ($<1\text{ mm}$) mußten die Elektroden mit einem Stützgerüst aus Wolframfilz versehen werden. Für gasdurchlässige Elektroden wurden poröse Kohlefilzscheiben als Träger verwendet, in die sich WC-Pulver (als Suspension in Aceton) leicht einschlämmen ließ.

Die Aktivität der Elektroden wurde bei 70°C in 3 n Schwefelsäure durch potentiostatische Messung der Ströme bei 300 mV in einer Halbzellenanordnung bestimmt. Als Bezugspunkt diente eine autogene Wasserstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Kohlestab. Die Konzentration an Formaldehyd oder Ameisensäure war 6 mol/Liter. Wasserstoff wurde mit etwa 0.2 atm durch die Elektrode gedrückt. Für alle Elektroden wurde ferner in Abwesenheit des Brennstoffs der Korrosionsstrom (einschließlich des möglichen Sauerstoffreduktionsstromes) bestimmt und von dem in Gegenwart des Brennstoffs gemessenen Strom abgezogen. Die Differenzen sind als „Aktivitätsstrom“ angegeben.

Bisher erzielte Stromdichten (nach 3 Stunden abgelesen):

für Wasserstoff 500 mA/g
 für Formaldehyd 650 mA/g oder 280 mA/cm²
 für Ameisensäure 160 mA/g oder 60 mA/cm²

Für die H₂-Elektrode lässt sich wegen des Elektrodenaufbaus keine Stromdichte in mA/cm² angeben.

Die stationären potentiostatischen Stromspannungskurven von WC-Elektroden im Vergleich zu Elektroden aus Raney-Platin gleicher Abmessungen zeigt Abbildung 1. Man erkennt, daß in den für Brennstoffzellen-Anoden in Betracht kommenden Potentialbereichen WC für die Formaldehyd-Oxidation in Schwefelsäure Raney-Platin überlegen ist. Auch für Ameisensäure, die als Zwischenprodukt bei der Formaldehyd- oder Methanol-Oxidation entstehen kann, treten beachtliche Umsätze auf. Die Methanolaktivität des WC ist dagegen wesentlich geringer als die des Platins.

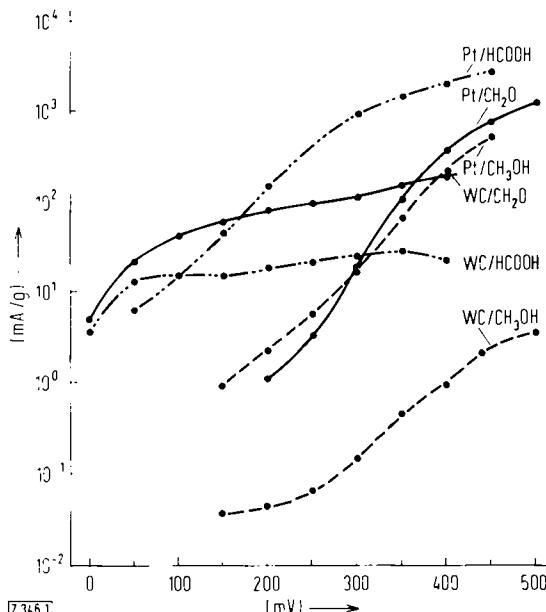


Abb. 1. Elektrochemische Oxidation von je 6 M CH_3OH , H_2O und HCO_2H an Raney-Platin (Pt) und Wolframcarbid (WC).

Die inneren Oberflächen aller Elektroden betragen 20 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und wurden vor und nach der elektrochemischen Messung mit einem dynamischen BET-Verfahren^[3] ermittelt. Als stationär wurden die Ströme betrachtet, deren Werte sich im Verlauf von 5 Stunden um nicht mehr als 3% änderten.

Durch eine etwas andere Technik der Elektrodenherstellung bei gleichbleibender Präparation des WC lassen sich auch sehr dünne (ca. 0.2 mm) und großflächige Elektroden herstellen, die annähernd die gleichen Aktivitäten aufweisen.

Eingegangen am 18. Dezember 1970 [Z 346]

[*] Dr. D. Baresel, Ing. W. Gellert, Dr. J. Heidemeyer und Dr. P. Scharner
Robert Bosch GmbH, Forschungsinstitut Berlin
1 Berlin 33, Forckenbeckstr. 9-13

[1] F. A. Pohl, Deutsche Offenlegungsschriften 1496 176 (1969) u.
1496 178 (1969); H. Böhm u. F. A. Pohl, Wiss. Ber. AEG-Telefunken
41, 46 (1968); F. A. Pohl u. H. Böhm, 3. Internat. Tagung Brennstoffzellen,
Brüssel, Juni 1969, Tagungsbericht S. 180 und 183; Vortrag EDU-
Tagung, Essen, 14. Oktober 1970.

[2] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn u. G. Sandstede, Angew. Chem.
81, 748 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 757 (1969); H. Binder,
A. Köhling u. G. Sandstede, Energy Conversion 10, 25 (1970).

[3] L. S. Ettre, N. Brenner u. E. W. Cieplinski, Z. physik. Chem. 219,
17 (1962); D. Baresel u. W. Gellert, Bosch Techn. Ber. 3. Heft 4 (1970).

Chrom als Katalysator bei der Ammoniak-Synthese

Von Rudolf Brill, Johanns Kurzidim und Ernst Ruch^[*]

Von Brill, Richter und Ruch^[1] war gezeigt worden, daß 1. eine starke Wechselwirkung zwischen N_2 und der (111)-Fläche des Eisens besteht und 2. die Wirkung von Eisen-Metall als NH_3 -Katalysator auf der Adsorption von zur (111)-Fläche senkrecht orientierten N_2 -Molekülen beruht, wobei infolge der Überlappung besetzter π -Orbitale von N_2 mit leeren Oberflächen-Orbitalen des Eisens eine Schwächung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung stattfindet, die die Reaktion des Moleküls mit Wasserstoff ermöglicht. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann sollten auch andere Übergangsmetalle mit einer Atomanordnung gleicher Symmetrie und mit etwa gleichen Atomabständen wie auf (111) von Eisen katalytisch wirksam sein. Solche Bedingungen werden von der (111)-Fläche von Chrom-Metall erfüllt. Das Experiment hat die Richtigkeit der Prognose bewiesen. Der Kata-

lysator wurde durch Zersetzung von Dibenzolchrom hergestellt. Ergebnisse eines Versuches mit einer Cr-Oberfläche von ca. 30 cm^2 zeigt die Tabelle.

Tabelle. NH_3 -Synthese: Katalysator Cr; $T = 436.5^\circ\text{C}$.
 t = Verweilzeit (s); $x = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{NH}_3}$ (Gleichgewicht); k = Geschwindigkeitskonstante.

t	$x \cdot 10^2$	$k \cdot 10^3$
0.334	1.63	1.0
0.200	1.38	1.2
0.132	1.01	1.1
0.101	0.87	1.1

Die Geschwindigkeitskonstanten der NH_3 -Bildung, bezogen auf die gleiche Oberfläche, sind von derselben Größenordnung wie für Eisen. Dies bestätigt den aus einer Reihe anderer Versuche^[2] abgeleiteten Mechanismus der NH_3 -Synthese, wonach das erste Produkt N_2H ist, welches in der Folge weiter hydriert wird und schließlich dissoziert.

Eingegangen am 9. Dezember 1970 [Z 347]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. R. Brill

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4-6

Dr. J. Kurzidim

Jetzige Adresse: Schering AG, Werk Charlottenburg
1 Berlin 10, Tegeler Weg 28

Prof. Dr. E. Ruch

Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 45, Holbeinstraße 48

[1] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[2] W. A. Schmidt, Angew. Chem. 80, 151 (1961); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 139 (1968); R. Brill, P. Jiru u. G. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

Verallgemeinerung des isosbestischen Punktes

Von Ch. Chylewski^[*]

Eine einfache graphische Darstellung spektralphotometrischer Daten ermöglicht ähnliche Schlüssefolgerungen wie das Auftreten isosbestischer Punkte, jedoch bei freier Wahl der Wellenlängen.

Die falsche Auffassung, daß das Auftreten isosbestischer Punkte (Punkte gleichbleibender Extinktion) in Scharen von Absorptionspektrien das Vorkommen von nur zwei absorbierenden Komponenten in dem untersuchten chemischen System beweise, ist weit verbreitet^[1]. Schläfer und Kling^[2] haben dafür die richtigen Bedingungen hergeleitet: Isosbestische Punkte weisen darauf hin, daß die Konzentrationsänderungen aller absorbierenden Komponenten linear zusammenhängen, wenn irgendein Parameter (pH, Zeit, Temperatur) variiert wird. Die Linearität folgt aus der Stöchiometrie, falls diese die Konzentrationen aller absorbierenden Komponenten durch eine einzige Reaktionsgleichung verknüpft. In der Kinetik bedeutet dies, daß die Reaktion nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat und ihr Zeitgesetz sich daher durch eine einzige gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung beschreiben läßt. Über die Anzahl der beteiligten Stoffe sagen isosbestische Punkte nichts aus! Bei der Herleitung wird Gültigkeit des Beer-Gesetzes angenommen. Außerdem sollen alle absorbierenden Komponenten linear unabhängige Spektren ergeben – eine Bedingung, die in praxi nicht immer erfüllt ist.

Die Wellenlängen, bei welchen allenfalls isosbestische Punkte auftreten, sind durch die Absorptionspektren der beteiligten Stoffe gegeben und bei der Untersuchung neuer Reaktionen nicht im voraus bekannt. Um sie zu finden, muß man daher jeweils das Absorptionspektrum in einem breiten Wellenlängenbereich aufnehmen in der Hoffnung, daß sich mindestens einer