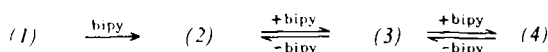


# Bindungsisomerie bei Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen

Von Ekkehard Lindner, Ingo-Peter Lorenz und Günter Vitzthum<sup>[\*]</sup>

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß sich Sulfinato-Komplexe besonders gut als Modellverbindungen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen eignen<sup>[1]</sup>. Wir haben nun an derartigen Fe<sup>II</sup>-Komplexen erstmals eine echte Bindungsisomerie mit dem ambivalenten RSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Liganden beobachtet.

In deutlicher Abhängigkeit vom Lösungsmittel erhält man bei der Umsetzung von Fe(O<sub>2</sub>SR)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1)<sup>[2]</sup> mit 2,2'-Bipyridyl (=bipy) in Tetrahydrofuran ausschließlich Fe(O<sub>2</sub>SR)<sub>2</sub>bipy (2)<sup>[3]</sup>, in Pyridin Fe(O<sub>2</sub>SR)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> (3) und in Wasser quantitativ ionisches [Fe(bipy)<sub>3</sub>](O<sub>2</sub>SR)<sub>2</sub> (4):



Sulfinato-O, O<sup>1</sup> Sulfinato-O, O<sup>1</sup> (a), Sulfinato-O  
(b), Sulfinato-S

R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

(3) entsteht in Pyridin bei 115°C als Sulfinato-S-Komplex (Ausb. 15%). Behandelt man (4) mit siedendem, wasserfreien 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 schwarzviolett Fe(OS(O)R)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> (3a) zurück, während sich im Filtrat das tieftro bindungsisiomere Fe(S(O<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> (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, Fp = 175°C, irreversibel in das thermodynamisch stabilere (3b), Fp = 75°C, um.

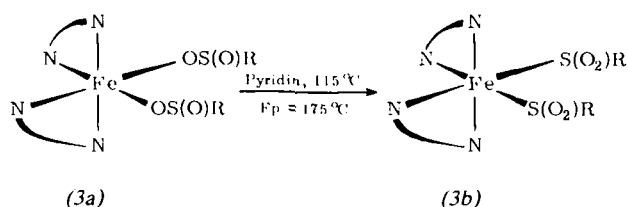


Tabelle. SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe-O- und Fe-S-Valenzschwingungen (in cm<sup>-1</sup>) der Komplexe (3a) und (3b).

(3a)	(3b)
1054 sst v (SO)	1219 sst } v <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
918 sst v <sub>as</sub> (SOFe)	1199 sst }
	1034 m } v <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	1012 m }
448 m } v (Fe-O)	368 s-m } v (Fe-S)
354 m }	290 s-m }

[\*] 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.

Zusammensetzung und Struktur von (3a) und (3b) ergeben sich durch Elementaranalyse, IR- und Mößbauer-Spektren. Für die O- bzw. S-Verknüpfung in diesen Komplexen spricht insbesondere auch die Lage der SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (vgl. Tabelle)<sup>[4]</sup>.

Die an (3b) beobachtete Frequenzaufspaltung von ν<sub>as</sub>- und ν<sub>s</sub>(SO<sub>2</sub>) 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 Triplett-Grundzustand (magnetisch anomales Verhalten) vorliegt. Echte Bindungsisomere waren bisher lediglich an wenigen Beispielen wie Thio- und Seleno-cyanato- oder Nitrito-Komplexen nachgewiesen worden.

Eingegangen am 11. Dezember 1970 [Z 345]

## Wolframcarbid als Anodenmaterial für Brennstoffzellen

Von Detlef Baresel, Winfried Gellert, Jürgen Heidemeyer und Peter Scharner<sup>[\*]</sup>

Pohl und Mitarbeiter<sup>[1]</sup> fanden, daß Wolframcarbid (WC) ein ausreichend aktiver Katalysator für die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff im sauren Medium ist. Sandstede und Mitarbeiter<sup>[2]</sup> 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<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 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 carburiert. Bis zu Elektrodendurchmessern von 25 mm war kein Stützgerüst erforderlich. Bei Vergrößerung der Fläche (>10 cm<sup>2</sup>) und Verringerung der Dicke (<1 mm) mußten die Elektroden mit einem Stützgerüst aus Wolframfilz versehen werden. Für gasdurchlässige Elektroden wurden poröse Kohlenfilscheiben 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/cm <sup>2</sup>
für Ameisensäure	160 mA/g	oder 60 mA/cm <sup>2</sup>

Für die H<sub>2</sub>-Elektrode läßt sich wegen des Elektrodenaufbaus keine Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup> 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.

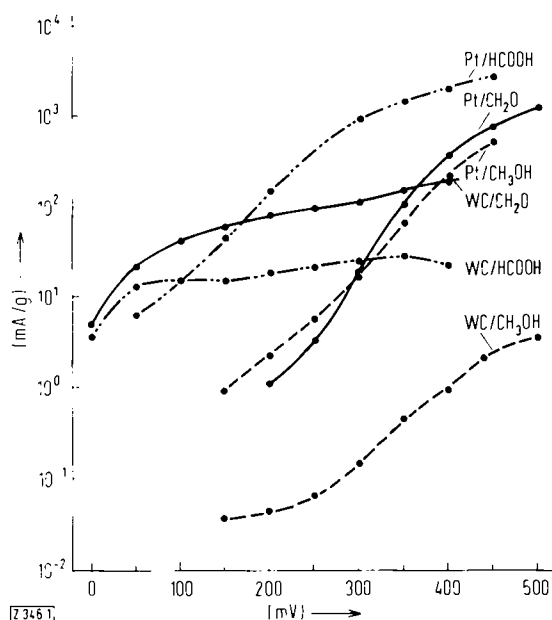


Abb. 1. Elektrochemische Oxidation von je 6 M CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O und HCO<sub>2</sub>H an Raney-Platin (Pt) und Wolframcarbid (WC).

Die inneren Oberflächen aller Elektroden betrugen 20 bis 30 m<sup>2</sup>/g und wurden vor und nach der elektrochemischen Messung mit einem dynamischen BET-Verfahren<sup>[3]</sup> 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, Johannes Kurzidim und Ernst Ruch<sup>[\*]</sup>

Von Brill, Richter und Ruch<sup>[1]</sup> war gezeigt worden, daß 1. eine starke Wechselwirkung zwischen N<sub>2</sub> und der (111)-Fläche des Eisens besteht und 2. die Wirkung von Eisen-Metall als NH<sub>3</sub>-Katalysator auf der Adsorption von zur (111)-Fläche senkrecht orientierten N<sub>2</sub>-Molekülen beruht, wobei infolge der Überlappung besetzter  $\pi$ -Orbitale von N<sub>2</sub> mit leeren Oberflächen-Orbitalen des Eisens eine Schwächung der N $\equiv$ 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-

lysatoren wurde durch Zersetzung von Dibenzolchrom hergestellt. Ergebnisse eines Versuches mit einer Cr-Oberfläche von ca. 30 cm<sup>2</sup> zeigt die Tabelle.

Tabelle. NH<sub>3</sub>-Synthese: Katalysator Cr; T = 436.5 °C.  
t = Verweilzeit (s); x = P<sub>NH<sub>3</sub></sub>/P<sub>NH<sub>4</sub></sub> (Gleichgewicht); k = Geschwindigkeitskonstante.

t	x · 10 <sup>2</sup>	k · 10 <sup>3</sup>
0.334	1.63	1.0
0.200	1.38	1.2
0.132	1.01	1.1
0.101	0.87 <sub>2</sub>	1.1

Die Geschwindigkeitskonstanten der NH<sub>3</sub>-Bildung, bezogen auf die gleiche Oberfläche, sind von derselben Größenordnung wie für Eisen. Dies bestätigt den aus einer Reihe anderer Versuche<sup>[2]</sup> abgeleiteten Mechanismus der NH<sub>3</sub>-Synthese, wonach das erste Produkt N<sub>2</sub>H ist, welches in der Folge weiter hydriert wird und schließlich dissoziiert.

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. Jirů u. G. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

### Verallgemeinerung des isosbestischen Punktes

Von Ch. Chylewski<sup>[\*]</sup>

Eine einfache graphische Darstellung spektralphotometrischer Daten ermöglicht ähnliche Schlußfolgerungen 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 Absorptionsspektren das Vorkommen von nur zwei absorbierenden Komponenten in dem untersuchten chemischen System beweise, ist weit verbreitet<sup>[1]</sup>. Schläfer und Kling<sup>[2]</sup> 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 Absorptionsspektren der beteiligten Stoffe gegeben und bei der Untersuchung neuer Reaktionen nicht im voraus bekannt. Um sie zu finden, muß man daher jeweils das Absorptionsspektrum in einem breiten Wellenlängenbereich aufnehmen in der Hoffnung, daß sich mindestens einer