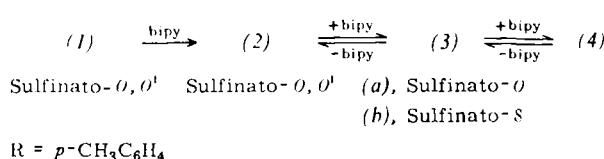


Bindungsisomerie bei Sulfinito-Komplexen von Übergangsmetallen

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

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß sich Sulfinito-Komplexe besonders gut als Modellverbindungen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen eignen^[1]. Wir haben nun an derartigen Fe^{II}-Komplexen erstmals eine echte Bindungsisomerie mit dem ambivalenten RSO_2^- -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 $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SR})_2$ bipy (2)^[3], in Pyridin $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SR})_2$ (bipy)₂ (3) und in Wasser quantitativ ionisches $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{O}_2\text{SR})_2$ (4):



(3) entsteht in Pyridin bei 115°C als Sulfinito-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 $\text{Fe}(\text{OS(O)R})_2$ (bipy)₂ (3a) zurück, während sich im Filtrat das tiefrote bindungsisomere $\text{Fe}(\text{S(O}_2\text{R})_2$ (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, $\text{Fp} = 175^\circ\text{C}$, irreversibel in das thermodynamisch stabilere (3b), $\text{Fp} = 75^\circ\text{C}$, um.

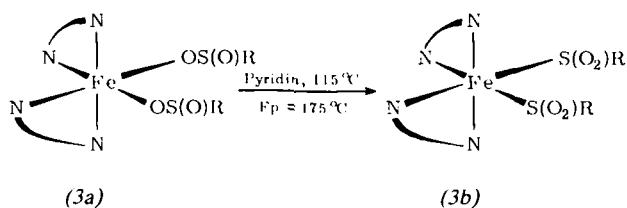


Tabelle. SO_2^- , Fe-O- und Fe-S-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Komplexe (3a) und (3b).

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

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 $\nu_s(\text{SO}_2)$ deutet auf *cis*-Stellung des Sulfinito-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 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^[*]

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} , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) 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/cm ²
für Ameisensäure	160 mA/g oder 60 mA/cm ²

Für die H_2 -Elektrode läßt sich wegen des Elektrodenaufbaus keine Stromdichte in mA/cm^2 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.