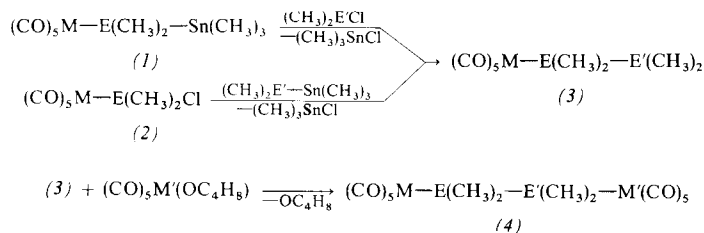


Mit  $M = \text{Cr}$  bzw.  $\text{W}$  und  $E = \text{P}$  bzw.  $\text{As}$  sind zehn verschiedene Komplexe (4) denkbar, die auch alle dargestellt werden konnten (s. Tabelle). (4a)–(4c) sind schon beschrieben<sup>[4]</sup>. (4e)–(4j) lassen sich nach diesem Verfahren auf zwei analogen Wegen, abhängig vom Edukt, synthetisieren.



$M, M' = \text{Cr}, \text{W}; E, E' = \text{P}, \text{As}$

Die Komplexe sind luftbeständig, ihre Farbe nimmt vom intensiv gelben (4c) mit dem Arsen- und Chromgehalt ab bis zum farblosen (4b). Die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich aller Verbindungen (4) sind nahezu identisch und bestehen aus einer schwachen Bande bei etwa  $2065 \text{ cm}^{-1}$  und aus einer (manchmal aufgespaltenen)

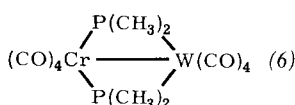
Tabelle. Eigenschaften der Verbindungen (4).

	M	E	E'	M'	Fp (°C)	$\delta(\text{E}-\text{CH}_3)$	J(P-H)	$\delta(\text{E}'-\text{CH}_3)$	J(P-H)
(4a)	Cr	P	P	Cr	128	-1.04		-1.04	
(4b)	W	P	P	W	164	-1.14		-1.14	
(4c)	Cr	As	As	Cr	112	-1.05		-1.05	
(4d)	W	As	As	W	143	-1.14		-1.14	
(4e)	Cr	P	P	W	145	-1.00	6.2; 10.6	-1.22	6.2; 9.8
(4f)	Cr	As	As	W	125	-0.98		-1.18	
(4g)	Cr	P	As	Cr	114	-1.05	6.3	-1.00	7.8
(4h)	W	P	As	W	147	-1.17	6.0	-1.08	8.2
(4i)	Cr	P	As	W	126	-0.98	6.1	-1.14	8.0
(4j)	Cr	As	P	W	131	-0.95	8.2	-1.23	6.3

[a] In Benzol; Chem. Verschiebungen in ppm gegen TMS (intern); Kopplungskonstanten in Hz.

sehr starken Bande bei etwa  $1945 \text{ cm}^{-1}$ . Wichtigstes analytisches Merkmal sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tabelle), deren Zuordnung durch Aufnahme bei 60 und 100 MHz gesichert ist. Sie zeigen in allen Fällen die erforderliche Anzahl von Singulets bzw. Doublets und erlauben insbesondere die Unterscheidung der sonst sehr ähnlichen Isomeren (4i) und (4j). Wie in anderen Fällen<sup>[5]</sup> ist auch hier die P-H-Kopplung über drei Bindungen (8–10 Hz) größer als die über zwei Bindungen (6 Hz).

Zwei Erweiterungen des skizzierten Reaktionsschemas bieten sich an. Zum einen die Einführung anderer Metallatome. So bildet sich aus  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in guter Ausbeute das gelbe, sehr leicht lösliche  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$  (5), Fp =  $96^\circ\text{C}$ . Größere Bedeutung kommt jedoch der Verwendbarkeit der Komplexe (4) zur Synthese von stärker aggregierten Metall-Carbonyl-Clustern zu. So liefert die Thermolyse<sup>[6]</sup> von (4e) bei  $250^\circ\text{C}$  in Benzol glatt den



neuen roten Komplex  $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}_2(\text{CH}_3)_4]\text{W}(\text{CO})_4$ , Zers. P.  $326^\circ\text{C}$ , dem aufgrund seines Diamagnetismus und seiner IR- und NMR-Spektren die Struktur (6) mit einer Chrom-Wolfram-Bindung zugesprochen werden muß.

Es ist anzunehmen, daß die systematische Anwendung der aufgezeigten Reaktionen einen neuen Weg zu mehrkerigen Übergangsmetall-Komplexsystemen und damit in den Bereich zwischen den Molekülverbindungen und den reinen Metallen eröffnet.

#### Arbeitsvorschrift:

1 mmol  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  und 1.1 mmol  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  in 10 ml Benzol werden unter Luftausschluß 2 Std. gerührt. Anschließend entfernt man im Hochvakuum alle flüchtigen Komponenten. Es hinterbleibt  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  als gelbes Öl. Diesem wird eine Lösung von 1.2 mmol photochemisch erzeugtem<sup>[7]</sup>  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$  zugegeben. Nach Eindampfen zur Trockne und Abpumpen von überschüssigem  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wird mit 50 ml warmem Petroläther extrahiert, filtriert, die Lösung wiederum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 5 ml Cyclohexan umkristallisiert. Die Ausbeute an blaßgelbem, an der Luft beständigem (4i) beträgt 0.38 g (55%).

Eingegangen am 19. Februar 1971 [Z 431]

[1] Metallorganische Lewis-Basen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 28, 181 (1971).

[2] W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

[3] R. G. Hayter in W. L. Jolly: Preparative Inorganic Reactions. Interscience, New York 1964, Bd. 2, S. 211.

[4] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

[5] H. Vahrenkamp u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 12, 281 (1968).

[6] J. Chatt u. D. T. Thompson, J. Chem. Soc. 1964, 2713.

[7] W. Strohmeier u. F. J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

## Redox-Verhalten unlöslicher Chinone/Hydrochinone

Von Hartmut Alt, Horst Binder, Alfons Köhling und Gerd Sandstede<sup>[\*]</sup>

Lösungen von Chinonen/Hydrochinonen sind seit langem als reversible Redoxsysteme bekannt. Auch der Mechanismus der Oxidation und der Reduktion wurde mehrfach untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Elektrodenkinetik des Durochinons in wäßrig-methanolischer Lösung der des *p*-Benzochinons entspricht<sup>[1]</sup>. Wir untersuchten die elektrochemischen Eigenschaften (Redoxpotential, Reversibilität der Reaktion und Entladungsscharakteristik) von unlöslichen Chinonen als festen Elektroden, weil wir Chinone als Kathodenmaterial für Sekundärzellen und Brennstoffzellen in Betracht zogen; die bekannten Nitroverbindungen sind nur für Primärzellen geeignet, denn sie werden irreversibel reduziert<sup>[2]</sup>.

Aus den nichtleitenden Chinonen stellten wir leitfähige Elektroden her, indem wir sie mit Graphit im Gewichtsverhältnis 1:1 mischten und das Pulvergemisch zwischen Graphitförmchen preßten oder zu Elektroden mit porösem Goldgerüst verarbeiteten. Die Messungen wurden mit Tetrachlor-*p*-benzochinon (Chloranil) und Tetramethyl-*p*-benzochinon (Durochinon) sowie Diphenochinon durchgeführt, die in wäßrigem Elektrolyten nahezu unlöslich sind. Zur Untersuchung des Redoxverhaltens der Elektroden wurde die zyklische Voltammetrie nach der Dreieckspannungsmethode mit langsamer Spannungsänderung angewendet<sup>[3,4]</sup>. Hierbei wird das Potential<sup>[5]</sup>

[\*] Dr. H. Alt<sup>[\*\*]</sup>, Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstede Battelle-Institut  
6 Frankfurt 90, Postfach 900160

[\*\*] Jetzt: Farbwerke Hoechst, Frankfurt-Höchst.

der Elektrode linear mit der Zeit erhöht und nach Erreichen eines vorgegebenen Wertes ebenso kontinuierlich erniedrigt. Die Elektrode reagiert darauf mit einem anodischen Strom (Oxidation des Hydrochinons zu Chinon) oder bei Spannungserniedrigung mit einem kathodischen Strom (Reduktion des Chinons zu Hydrochinon). Die auf diese Weise erhaltenen zyklischen potentiodynamischen Stromspannungskurven einer Chloranilelektrode in 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Abb. 1) ist symmetrisch hinsichtlich des Ruhepo-

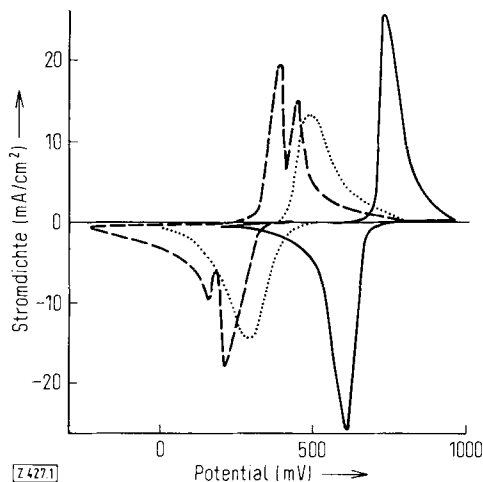


Abb. 1. Zyklische potentiodynamische Stromspannungskurven einer Chloranil-Elektrode. 9 mg Chloranil mit Graphit gemischt in Goldgerüst. Elektrodenfläche:  $1 \text{ cm}^2$ ; Spannungsänderung:  $40 \text{ mV/min}$ . —  $3 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ; ---  $5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ; .....  $2 \text{ M ZnCl}_2$ .

tentials. Letzteres beträgt  $668 \text{ mV}$  und wird erhalten, wenn Chinon und Hydrochinon nebeneinander vorliegen. In wäßrig-alkoholischer Lösung wurde ein Redoxpotential von  $664 \text{ mV}$  gemessen<sup>[6]</sup>. Die zyklische Stromspannungskurve (Abb. 1) hat ein sehr schmales Oxidationsmaximum und Reduktionsmaximum; die Ladungs- und Entladungspolarisation ist demnach sehr klein. Außerdem sind die Flächen gleich und entsprechen der in der Substanz enthaltenen Ladungsmenge. Das Chinon kann also in der vorliegenden festen Form zu  $100\%$  und völlig reversibel genutzt werden. Die zyklische Stromspannungskurve ist stationär und daher vielfach reproduzierbar; Kapazität und Widerstand der Elektrode ändern sich, wenn überhaupt, erst nach längerer Zeit.

Die in Zinkchloridlösung gemessene zyklische Stromspannungskurve zeigt das gleiche Verhalten an (Abb. 1). Entsprechend dem pH-Wert von  $4.8$  beträgt das Ruhepotential ca.  $400 \text{ mV}$ . In Ammoniumchloridlösung ( $\text{pH} \approx 4.5$ ) dagegen ist das Ruhepotential um ca.  $100 \text{ mV}$  kleiner als das entsprechende Redoxpotential. Außerdem sind die Strommaxima der zyklischen potentiodynamischen Stromspannungskurve aufgespalten (Abb. 1). Bei der Ladung und auch bei der Entladung erhält man zwei Maxima, die einen Abstand von ca.  $70 \text{ mV}$  haben. Diese Maxima sind den beiden Durchtrittsreaktionen Chinon/Semichinon und Semichinon/Hydrochinon zuzuschreiben: Da Chloranil kein Chinhydron bildet<sup>[6]</sup>, muß man annehmen, daß als Zwischenprodukt Semichinon entsteht, das durch die Ammoniumionen stabilisiert wird und erst bei höherem (oder niedrigerem) Potential weiterreagiert.

In verdünnter Schwefelsäure sind die galvanostatisch gemessenen Entladungskurven bei mittlerer Stromdichte nahezu horizontal, zumindest bis zu einer Entladungstiefe

von  $90\%$ , und die Polarisierung bei der Entladung beträgt nur  $20$  bis  $60 \text{ mV}$  gegenüber dem Ruhepotential (Abb. 2).

Ferner kann man der Abbildung entnehmen, daß die Chinonkathode besonders stark belastbar ist. Zwar vermindert sich mit steigender Stromdichte die praktische Kapazität, aber auch bei einer Entladungsrate von  $2 \text{ C}^{[7]}$  beträgt sie noch  $85\%$  des theoretischen Wertes. Sogar eine Belastung von  $600 \text{ mA/cm}^2$  führt nicht zum Zusammenbruch der Spannung. Selbst bei niedriger Temperatur kann die Chloranilkathode stark belastet werden; bei  $0^\circ\text{C}$  ist die Polarisierung nur um ca.  $50 \text{ mV}$  größer als bei Zimmertemperatur. Auch die Entladungscharakteristiken in den genannten Salzlösungen sind sehr hart. Bei der Ladung ist die Polarisierung der Chinonkathoden ebenfalls gering. Es wäre also möglich, unter Verwendung von Chinonkathoden Primärzellen hoher Belastbarkeit mit neutralem Elektrolyten herzustellen, wobei als Anodenmaterial beispielsweise Zink eingesetzt werden könnte. Auch die Entwicklung von Sekundärzellen wäre von Interesse, weil höhere

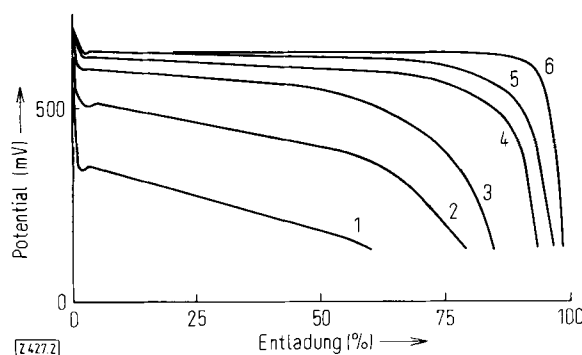


Abb. 2. Entladungskurven einer Chloranil-Kathode.  $184 \text{ mg}$  Chloranil mit Graphit gemischt. Elektrodenfläche:  $1 \text{ cm}^2$ ;  $3 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

Kurve 1:  $600 \text{ mA/cm}^2 \pm 10 \text{ C}$  [7]; Kurve 2:  $300 \text{ mA/cm}^2 \pm 5 \text{ C}$ ; Kurve 3:  $120 \text{ mA/cm}^2 \pm 2 \text{ C}$ ; Kurve 4:  $60 \text{ mA/cm}^2 \pm 1 \text{ C}$ ; Kurve 5:  $30 \text{ mA/cm}^2 \pm 0.5 \text{ C}$ ; Kurve 6:  $3 \text{ mA/cm}^2 \pm 0.05 \text{ C}$ .

Energiedichten ( $\text{Wh/kg}$ ) als beim Bleiakкумулятор erhalten werden könnten. Unsere Untersuchungen einer Chloranilelektrode in aprotischem Lösungsmittel haben ergeben, daß diese Elektrode sich in organischem Elektrolyten – Lithiumperchlorat in Acetonitril oder Propylencarbonat – auch reversibel verhält<sup>[8]</sup> und damit die Entwicklung einer Hochenergiebatterie mit Lithumanoden ermöglicht.

[1] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 56, 797 (1952); J. K. Dohrmann u. K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 73, 1068 (1969).

[2] E. Voss, Chem.-Ing.-Tech. 42, 199 (1970).

[3] W. Vielstich: Brennstoffelemente. Verlag Chemie, Weinheim 1965.

[4] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Angew. Chem. 79, 903 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 884 (1967); Chem.-Ing.-Tech. 40, 543 (1968).

[5] Gemessen gegen eine Bezugselektrode: in  $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  wurde eine autogene Wasserstoffelektrode und in den Salzlösungen eine Kalomелеlektrode verwendet; das Potential wurde auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

[6] W. M. Clark: Oxidation-reduction potentials of organic systems. Williams & Wilkins, Baltimore 1960; J. B. Conant u. L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2194 (1923).

[7] Eine Entladungsrate von  $1 \text{ C}$  bedeutet, daß mit einer solchen Stromstärke entladen wird, daß die gesamte Ladungskapazität (in Ah) der Elektrode in  $1 \text{ h}$  verbraucht sein würde. Die Dimension ist also [Gesamt Ladungsmenge/h]; eine Entladungsrate von  $2 \text{ C}$  entspricht einer Entladung mit doppelter Stromstärke, folglich einer Entladungsdauer von  $1/2 \text{ h}$ .

[8] H. Alt, H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Vortrag auf der Tagung des Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques, Prag, Sept. 1970; extended abstract, p. 319; Electrochimica Acta, im Druck.

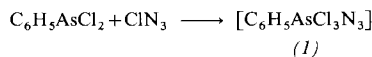
Chinonkathoden in wäßrigem Elektrolyten können mit Luft regeneriert werden. Normalerweise wird Hydrochinon nicht durch Sauerstoff oxidiert, aber in Kontakt mit katalytisch aktiver Kohle ließ sich die Kapazität von Chloranil und Durochinon nach der Entladung in verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniumchloridlösung quantitativ wiedergewinnen, wenn durch Verwendung einer hydrophoben Elektrode Luftzutritt ermöglicht wurde<sup>[8]</sup>. Da die aktive Masse hydrophil war, spielte sich die Oxidation des Hydrochinons nach einem elektrochemischen Mechanismus ab. Beim Redoxpotential des Chinons wird an derselben Elektrode der Sauerstoff kathodisch reduziert und das Hydrochinon gleichzeitig anodisch oxidiert. Die Regenerierung mit Wasserstoffperoxid ist ebenfalls möglich.

Eingegangen am 29. März 1971, ergänzt am 20. April 1971 [Z 427]

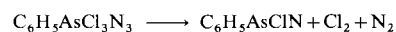
### Phenylarsen(v)trichloridazid und Phenylarsen(v)chloridnitrid<sup>[1]</sup>

Von Volker Krieg und Johann Weidlein<sup>[\*]</sup>

In CCl<sub>4</sub> gelöstes Phenylarsendichlorid reagiert mit gasförmigem Chlorazid<sup>[2]</sup> exotherm nach



Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie unumgesetzter Reaktanden hinterbleibt hochviskoses, orangerotes Phenylarsen(v)trichloridazid (1). Die Verbindung löst sich in Benzol nur mäßig, mit Wasser erfolgt Hydrolyse unter starker Erwärmung. Beim raschen Erhitzen zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung ohne zu explodieren. (1) ist jedoch auch bei Raumtemperatur instabil, langsam wird Chlor und Stickstoff abgespalten; die thermische Zersetzung verläuft nach



und ist erst im Hochvakuum bei etwa 100°C vollständig. Phenylarsen(v)chloridnitrid (2) entsteht dabei als ein bei Raumtemperatur schwach bräunliches Glas, dessen Erweichungspunkt bei etwa 70°C liegt. Die hygroskopische Verbindung löst sich in organischen Lösungsmitteln und auch in schwachen Laugen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol weisen das Molekül als dreifach assoziiert aus.

Im IR-Spektrum von (1) können die charakteristischen Absorptionen der Azidogruppe eindeutig zugeordnet werden: Sie liegen bei 2055 ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1240 ( $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ ), 470 cm<sup>-1</sup> ( $\delta\text{N}_3$ ). Weitere Deformationsschwingungen der Azidogruppe werden wahrscheinlich von den starken Banden bei 670 (r) und 740 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma\text{C—H}$ ) überdeckt. Die „X-sensitiven“ Schwingungen q, r, t und y<sup>[3]</sup> der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As-Gruppierung sind im Vergleich zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsCl<sub>2</sub><sup>[4]</sup> nur um ca. 10 cm<sup>-1</sup> längerwellig verschoben. Auffallend ist dagegen eine sehr starke und wenig strukturierte Bande zwischen 960–1020 cm<sup>-1</sup>, die im Spektrum von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsCl<sub>2</sub> nicht

auftritt. Unter dieser Liniengruppe ist zwar die Phenyl-Ringschwingung bei 1000 cm<sup>-1</sup> verborgen, doch müssen ihr vor allem As—N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Ihre Frequenzlage ist – entsprechend den Arsenitridverbindungen [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsN]<sub>4</sub><sup>[5]</sup> und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsClN]<sub>3</sub> (2), wo infolge der Assoziation As—N-Einfach- und -Dop-

Tabelle. Charakteristische IR-Frequenzen der Verbindungen (1) und (2).

Schwingungstyp	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsCl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ] [a]	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsClN] <sub>3</sub> [a]
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2055 sst [b]	—
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1240 m	—
q [c]	1070 st	1090 sst
$\nu\text{As—N—As}(\nu \text{ C}_6\text{H}_5)$	970 sst (br)	{ 945 sst 930 Sch
$r(+\delta\text{As—N—As})$ [c]	670 sst	640 sst
$\delta\text{N}_3$	{ 470 st-m 450 sst	—
y [c]	{ 470 st-m 450 sst	468 sst
$\nu\text{As—Cl}$	400 sst (br)	{ 390 sst 375 Sch
t [c]	290 sst (br)	330 sst

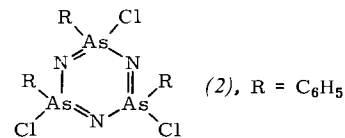
[a] Zuordnung unter Berücksichtigung des Schwingungsspektrums von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsCl<sub>2</sub>.

[b] Zahlenwerte in cm<sup>-1</sup>; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, br = breit.

[c] Bezeichnung „X-sensitiver“ Schwingungen (q, r, y, t) nach Whiffen<sup>[3]</sup>.

pelbindungen in alternierender Folge vorliegen – nur durch einen erheblichen As—N- $\pi$ -Bindungsanteil zu erklären. Das  $\alpha$ -N-Atom der Azidogruppe kann zwar aufgrund des freien Elektronenpaares, wie in den Organometallaziden von Elementen der III. Hauptgruppe<sup>[2, 6]</sup>, als Donoratom fungieren, doch sollte in (1), begünstigt durch den negativen, induktiven Effekt der drei Chloratome und des Phenylrests, die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit einem leeren d-Orbital des Arsens bevorzugt sein. Auf diese Weise wird die As—N- $\sigma$ -Bindung von einer ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindung überlagert.

Für das trimere Phenylarsen(v)chloridnitrid kann in Analogie zum tetrameren Diphenylarsennitrid<sup>[5]</sup> eine Ringstruktur angenommen werden.



Das sechsgliedrige Ringsystem kann je nach Stellung der Liganden Cl und R die Symmetrie C<sub>3v</sub>, C<sub>s</sub> oder C<sub>1</sub> aufweisen. Eine Unterscheidung ebener oder gewellter As<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Ringe ist jedoch anhand des IR-Spektrums allein nicht möglich.

Eingegangen am 19. Februar 1971 [Z 433]

[\*] Dr. V. Krieg und Dr. J. Weidlein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] Teil der Dissertation V. Krieg, Universität Stuttgart 1970.

[2] V. Krieg u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 44 (1969).

[3] D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

[4] H. Schindlbaur u. H. Stenzenberger, Spectrochim. Acta 26 A, 1707 (1970).

[5] W. T. Reichle, Tetrahedron Lett. 1962, 51.

[6] J. Müller u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 12, 37 (1968); s. dort zit. Lit.